

# Reaktionstechnische Studien zum Einfluss von Wasser auf die Stabilität von Acrylsäure



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

## Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur (FH) Raphael Heinrich Brand  
aus Worms / Rh.

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Korreferent: Prof. Dr. M. Rehahn

Tag der Einreichung: 01. März 2011

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 2011

Darmstadt 2011

**D 17**



---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. Juni 2008 bis 28. Februar 2011 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. H. Vogel durchgeführt.





---

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

#### Publikationen in Zeitschriften

---

R. H. Brand, A. Hartwig, B. Opitz, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel

**The Consumption of Oxygen and p-Methoxyphenol in Acrylic Acid  
- Kinetics and Modeling -**

*Macromolecular Reaction Engineering*, DOI: 10.1002/mren.201000057, 2011.

A. Hartwig, R. H. Brand, C. Pfeifer, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel

**Safety and Quality Aspects of Acrylic Monomers**

*Macromolecular Symposia*, 302, 280 - 288, 2010.

R. H. Brand, A. Hartwig, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel

**Kinetic Analysis of the Runaway - Polymerization of Acrylic Acid in Acrylic Acid / Water-Mixtures**

*Chemie Ingenieur Technik*, 82, No. 9, 1577, 2010.

A. Hartwig, R. H. Brand, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel

**Der Einfluss von Sauerstoff auf die Stabilisierung von Acrylsäure mit Phenothiazin – Kinetik und Simulation**

*Chemie Ingenieur Technik*, 82, No. 9, 1309 – 1310, 2010.

R. H. Brand, A. Eghbal Alagha, A. Drochner, H. Vogel

**Über die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs bei der Acrylsäurestabilisierung**

*Chemie Ingenieur Technik*, 81, No. 8, 1192 – 1193, 2009.

A. Eghbal Alagha, R. H. Brand, A. Drochner, H. Vogel

**Über die Stabilität von Vinylmonomeren**

*Chemie Ingenieur Technik*, 81, No. 8, 1185, 2009.

A. Eghbal Alagha, R. H. Brand, H. Vogel

**Bestimmung der Stabilität von Vinylmonomeren**

*Polymer Forschung Darmstadt*, 6, No. 1, 36 – 37, 2009.

---

## Vorträge

---

R. H. Brand, A. Hartwig, C. Pfeifer, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel

### **Safety and quality aspects of acrylic monomers**

*10<sup>th</sup> International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, 10. - 13. Oktober **2010**, Hamburg.

A. Hartwig, R. H. Brand, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel

### **Der Einfluss von Sauerstoff auf die Stabilisierung von Acrylsäure mit Phenothiazin – Kinetik und Simulation**

*ProcessNet Jahrestagung 2010*, 21. – 23. September **2010**, Aachen.

R. H. Brand, A. Eghbal Alagha, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel

### **Der Einfluss von Wasser auf die Lager- und Transportstabilität von Acrylsäure - Kinetik, Reaktionstechnik und Anlagensicherheit -**

*Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010*, 10. – 12. Mai **2010**, Würzburg.

A. Eghbal Alagha, R. H. Brand, A. Drochner, H. Vogel

### **Über die Stabilität von Vinylmonomeren**

*ProcessNet Jahrestagung*, 8. – 10. September **2009**, Mannheim.

## Posterbeiträge

---

R. H. Brand, A. Hartwig, M. Klingenberger, A. Drochner, H. Vogel

### **Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von wässriger Acrylsäure – eine Raman-Studie**

*44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik*, 16. - 18. März **2011**, Weimar.

R. H. Brand, A. Eghbal Alagha, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel

### **Wasser als Einflussfaktor auf die Acrylsäurestabilität**

**- Über die Bestimmung der Reaktionskinetik hin zu sicherheitstechnischen Kennzahlen -**

*10. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit*, 4. – 5. November **2010**, Köthen.

A. Hartwig, R. H. Brand, A. Drochner, H. Vogel

### **Polymerisationsinhibierung**

**- Sicherer Betrieb von Acrylsäure- und Acrylatanlagen -**

*10. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit*, 4. – 5. November **2010**, Köthen.

---

R. H. Brand, A. Hartwig, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel

**Kinetic Analysis of the Runaway - Polymerization of Acrylic Acid in Acrylic Acid / Water-Mixtures**

*ProcessNet Jahrestagung*, 21. - 23. September **2010**, Aachen.

A. Eghbal Alagha, R. H. Brand, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel

**Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure - Stabilität, Kinetik und Simulation**

*Jahrestreffen Reaktionstechnik*, 10. - 12. Juni **2010**, Würzburg.

R. H. Brand, A. Eghbal Alagha, A. Drochner, H. Vogel

**Über die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs bei der Acrylsäurestabilisierung**

*ProcessNet Jahrestagung*, 8. – 10. September **2009**, Mannheim.

A. Eghbal Alagha, R. H. Brand, A. Drochner, H. Vogel

**Isoperibol betriebenes Reaktorsystem zur Stabilitätsprüfung von Monomeren**

*Jahrestreffen Reaktionstechnik*, 8. - 10. Juni **2009**, Würzburg.



---

*Für meine Eltern und Jeannine*



---

## Beppo Straßenkehrer

Er fuhr jeden Morgen lange vor Tagesanbruch mit seinem alten, quietschenden Fahrrad in die Stadt zu einem großen Gebäude. Dort wartete er in einem Hof zusammen mit seinen Kollegen, bis man ihm einen Besen und einen Karren gab und ihm eine bestimmte Straße zuwies, die er kehren sollte.

Beppo liebte diese Stunden vor Tagesanbruch, wenn die Stadt noch schlief. Und er tat seine Arbeit gern und gründlich. Er wusste, es war eine sehr notwendige Arbeit. Wenn er so die Straßen kehrte, tat er es langsam, aber stetig: Bei jedem Schritt einen Atemzug und bei jedem Atemzug einen Besenstrich. Dazwischen blieb er manchmal ein Weilchen stehen und blickte nachdenklich vor sich hin. Und dann ging es wieder weiter: Schritt - Atemzug - Besenstrich.

Während er sich so dahinbewegte, vor sich die schmutzige Straße und hinter sich die saubere, kamen ihm oft große Gedanken. Aber es waren Gedanken ohne Worte, Gedanken, die sich so schwer mitteilen ließen wie ein bestimmter Duft, an den man sich nur gerade eben noch erinnert, oder wie eine Farbe, von der man geträumt hat. Nach der Arbeit, wenn er bei Momo saß, erklärte er ihr seine großen Gedanken. Und da sie auf ihre besondere Art zuhörte, löste sich seine Zunge, und er fand die richtigen Worte. "Siehst du, Momo", sagte er dann zum Beispiel, „es ist so: Manchmal hat man eine sehr lange Straße vor sich. Man denkt, die ist so schrecklich lang; das kann man niemals schaffen, denkt man."

Er blickte eine Weile schweigend vor sich hin, dann fuhr er fort: „Und dann fängt man an, sich zu beeilen. Und man eilt sich immer mehr. Jedes Mal, wenn man aufblickt, sieht man, dass es gar nicht weniger wird, was noch vor einem liegt. Und man strengt sich noch mehr an, man kriegt es mit der Angst, und zum Schluss ist man ganz außer Puste und kann nicht mehr. Und die Straße liegt immer noch vor einem. So darf man es nicht machen."

Er dachte einige Zeit nach. Dann sprach er weiter: „Man darf nie an die ganze Straße auf einmal denken, verstehst du? Man muss nur an den nächsten Schritt denken, an den nächsten Atemzug, an den nächsten Besenstrich. Und immer wieder nur an den nächsten."

Wieder hielt er inne und überlegte, ehe er hinzufügte: „Dann macht es Freude; das ist wichtig, dann macht man seine Sache gut. Und so soll es sein."

Und abermals nach einer langen Pause fuhr er fort: „Auf einmal merkt man, dass man Schritt für Schritt die ganze Straße gemacht hat. Man hat gar nicht gemerkt wie, und man ist nicht außer Puste." Er nickte vor sich hin und sagte abschließend: „Das ist wichtig."

*Auszug aus Momo von Michael Andreas Helmuth Ende (deutscher Schriftsteller 1929 – 1995).*





---

## Danksagung

Mein persönlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis durchführen zu können, sein Engagement, seine Betreuung und seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn danke ich für die Übernahme des Korreferates sowie für seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Drochner danke ich für die unzähligen großen und kleinen Gespräche, seine Hilfsbereitschaft und seine Anregungen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Bürokollegen Dipl.-Ing. N. Blickhan, Dipl.-Ing. T. Jekewitz und cand. Ing. N. Menning danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, ihre Hilfsbereitschaft und die vielen wertvollen Ratschläge.

Herrn Dipl.-Ing. (FH) A. Hartwig danke ich für die Zusammenarbeit im Labor und die Entwicklung, des isoperibol betriebenen Reaktorsystems.

Mein besonderer Dank gilt allen Studierenden, die im Rahmen ihrer Vertiefungs- und Abschlussarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Cefic-Untergruppe EBAM (European Basic Acrylic Monomer Group) danke ich für die Finanzierung dieses Projektes. Besonders danke ich Herrn Dr. F.-G. Martin (BASF SE) und Herrn Dr. J. Neumeister (Evonik Industries) für die fachliche und organisatorische Betreuung meiner Arbeit.

Der BASF SE danke ich für die kostenlose Bereitstellung der Monomeren sowie Herrn Dr. T. Korn für die Möglichkeit, die Raman-Messungen in seinem Labor durchführen zu können.

Nicht zuletzt Danke ich meinen Eltern und Jeannine, für ihre Unterstützung und den mir gewährten Rückhalt.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. MOTIVATION</b>	<b>5</b>
<b>3. STAND DES WISSENS</b>	<b>7</b>
3.1. REAKTIONEN IM SYSTEM ACRYLSÄURE / WASSER	7
3.2. DIE RADIKALISCHE POLYMERISATION	8
3.2.1. Allgemeine Kinetik der radikalischen Polymerisation	8
3.2.2. Initiierung der spontanen radikalischen Acrylsäurepolymerisation	10
3.3. EINFLUSS VON SAUERSTOFF AUF DIE RADIKALISCHE POLYMERISATION	13
3.3.1. Die inhibierende Wirkung von Sauerstoff	13
3.3.2. Allgemeine Kinetik der radikalischen Polymerisation in Gegenwart von Sauerstoff	15
3.4. BILDUNG VON MICHAEL-ADDUKTEN UND 3-HYDROXYPROPIONSÄURE	17
3.4.1. Mechanismus der Diacrylsäurebildung	18
3.4.2. Kinetik der Diacrylsäurebildung	19
3.4.3. Bildung von 3-Hydroxypropionsäure	21
3.5. ACRYLSÄUREASSOZIATE	23
3.5.1. Spektroskopische Untersuchungen von Acrylsäureassoziaten	23
3.5.2. Viskositätsuntersuchungen	28
3.6. EINFLUSS VON WASSER	30
3.6.1. Löslichkeit von Sauerstoff	30
3.6.2. Polymerisationsverhalten von Acrylsäure- / Wassermischungen	32
3.7. INHIBITOREN	37
3.7.1. Allgemeiner Wirkmechanismus von Inhibitoren	37
3.7.2. Der Prozessstabilisator PTZ	39
3.7.3. Der Lager- und Transportstabilisator MeHQ	41
<b>4. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>44</b>
4.1. STRATEGIE	44
4.2. STABILISATOR- UND SAUERSTOFFVERBRAUCHSKINETIK	46
4.2.1. Versuchsaufbau und -durchführung	46
4.2.2. Sauerstoffanalytik	48
4.2.3. MeHQ-Analytik	49
4.2.4. Kinetische Modellierung	50
4.3. STABILITÄTSUNTERSUCHUNGEN	51
4.3.1. IP-Bestimmung mittels isoperibol betriebener Reaktoren	52
4.3.2. IP-Bestimmung bei Luftüberlagerung	55
4.4. LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	57
4.5. STRUKTURAUFKLÄRUNG VON ACRYLSÄUREASSOZIATEN	58
4.5.1. Dichtemessungen	58
4.5.2. NMR-Spektroskopie	59
4.5.3. Raman-Spektroskopie	60
4.6. DIACRYLSÄURE-BILDUNGSKINETIK	63
4.6.1. Versuchsaufbau und -durchführung	63
4.6.2. Diacrylsäure-Analytik	63
4.6.3. Diacrylsäure-Synthese	65
<b>5. ERGEBNISSE &amp; DISKUSSION</b>	<b>66</b>
5.1. STABILISATOR UND SAUERSTOFFVERBRAUCHSKINETIK IN ACRYLSÄURE	66
5.1.1. Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch	66
5.1.2. Kinetische Modellierung	69
5.2. IP-BESTIMMUNG VON ACRYLSÄURE VIA ISOPERIBOL BETRIEBENER REAKTOREN	79
5.2.1. IP von reiner Acrylsäure in Abhängigkeit der gelösten Sauerstoffkonzentration	79
5.2.2. IP von Acrylsäure in Abhängigkeit des Wassergehaltes	89
5.2.3. Quantifizierung des Wassereinflusses	95

5.3.	IP-BESTIMMUNG VON ACRYLSÄURE BEI LUFTÜBERLAGERUNG.....	99
5.3.1.	IP-Bestimmung von wässriger Acrylsäure mit und ohne MeHQ.....	99
5.3.2.	IP-Bestimmung von Acrylsäure in unterschiedlichen Lösemitteln .....	103
5.4.	EINFLUSS DER DISSOZIATION AUF DIE STABILITÄT VON ACRYLSÄURE.....	108
5.4.1.	Dissoziation von Acrylsäure.....	108
5.4.2.	Einfluss von Natronlauge auf die Stabilität von Acrylsäure.....	112
5.5.	UNTERSUCHUNG DER ASSOZIATSTRUKTUREN VON ACRYLSÄURE MITTELS DICHTEMESSUNGEN UND SPEKTROSKOPISCHEN METHODEN.....	114
5.5.1.	Dichtemessungen.....	114
5.5.2.	NMR-Spektroskopie.....	118
5.5.3.	Separationsansatz zur Strukturaufklärung von Acrylsäureassoziaten.....	121
5.5.4.	Identifizierung von Acrylsäureassoziaten mittels Raman-Spektroskopie .....	122
5.5.5.	Simulation von Raman-Spektren .....	130
5.5.6.	Quantifizierung von Assoziatstrukturen .....	133
5.5.7.	Reaktivitätsanalyse .....	137
5.6.	DIACRYLSÄURE .....	142
5.6.1.	Synthese und quantitative Analytik von Diacrylsäure .....	142
5.6.2.	Bildungskinetik von Diacrylsäure .....	144
5.6.3.	Einfluss von Diacrylsäure auf die Stabilität von Acrylsäure.....	150
6.	MODELLVORSTELLUNG ZUM WASSEREINFLUSS.....	153
7.	ZUSAMMENFASSUNG .....	160
8.	AUSBLICK.....	166
9.	LITERATURVERZEICHNIS.....	168
10.	ANHANG .....	180
10.1.	CHEMIKALIEN .....	180
10.2.	GERÄTE .....	181
10.3.	PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON ACRYLSÄURE .....	184
10.4.	KONSTRUKTIONSZEICHNUNG - ISOPERIBOL BETRIEBENER REAKTOR .....	185
10.5.	BIEGESCHWINGER-DICHTEMESSUNG .....	186
10.6.	BERECHNUNG DER MITTLEREN MOLAREN VOLUMINA .....	188
10.7.	BESTIMMUNG DES ACRYLSÄUREGEHALTES MITTELS NMR-SPEKTROSKOPIE .....	190
10.8.	MESSDATEN.....	191
10.8.1.	Stabilisatorverbrauch und DiAA-Bildung im CSTR.....	191
10.8.2.	IP-Bestimmung von reiner Acrylsäure im IPR.....	192
10.8.3.	IP-Bestimmung von wässriger Acrylsäure im IPR.....	204
10.8.4.	IP-Bestimmung von Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischungen .....	212
10.8.5.	IP-Bestimmung von Acrylsäure bei Luftüberlagerung .....	219
10.8.6.	Leitfähigkeitsmessungen.....	227
10.8.7.	Dichtemessungen.....	229
10.8.8.	Partielle molare Volumina .....	231
10.8.9.	NMR-Spektroskopie AA / Wasser und AA / Dioxan.....	233
10.8.10.	Parametersätze der simulierten Raman-Spektren .....	234
10.8.11.	Diacrylsäurebildungskinetik .....	239
10.8.12.	Diacrylsäure NMR-Spektren.....	252
10.8.13.	Nebenkompenten im DiAA NMR-Spektrum.....	256

---

## Glossar

3-HPA	3-Hydroxy Propionic Acid, 3-Hydroxypropionsäure
<i>A</i>	Präexponentieller Faktor bzw. Peakfläche
<i>A<sub>IP</sub></i>	Stabilitätsabfall / %
AA	Acrylic Acid, Acrylsäure
<i>b</i>	Signalbreite (NMR) entspricht Halbwertsbreite bei der Raman-Spektroskopie
<i>c</i>	Konzentration / mol L <sup>-1</sup>
CAA	Crude Acrylic Acid, Acrylsäure roh
COSY	correlated spectroscopy
DEPT	distortionless enhanced by polarization transfer
DiAA	Diacrylic Acid, Diacrylsäure, 2-Carboxyethylacrylat, Acryloxypropionsäure
DMSO	Dimethylsulfoxid
D-DMSO	deutერიertes Dimethylsulfoxid
<i>E<sub>A</sub></i>	Aktivierungsenergie / kJ mol <sup>-1</sup>
<i>f</i>	Radikalausbeutefaktor, allgemein für Funktion von ...
GAA	Glacial Acrylic Acid, Acrylsäure rein
<i>H</i>	Henrykonstante / ppm (g g <sup>-1</sup> ) bar <sup>-1</sup>
<i>h</i>	Signalhöhe (NMR)
<i>h</i> / 2	halbe Signalhöhe (NMR)
HAc	Acetic Acid, Essigsäure
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
<i>I</i>	Energiedosisleistung / J kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<i>IP</i>	Inhibierungsperiode (Zeit bis zum Einsetzen der spontanen Polymerisation) / h
jato	Jahrestonnen
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante allgemein / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (für 2. Ordnung)
<i>k<sub>a</sub></i>	Geschwindigkeitskonstante für Kettenabbruch durch Disproportionierung und Rekombination / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<i>k<sub>abO2</sub></i>	Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs durch Rekombination zweier Peroxyradikale / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<i>k<sub>abO2M</sub></i>	Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs durch Rekombination eines Alkyl- mit einem Peroxyradikal / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<i>k<sub>br</sub></i>	Geschwindigkeitskonstante für die Bruttoreaktion / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

$k_{DiAA}$	Geschwindigkeitskonstante der Diacrylsäurebildung / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_I$	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{M-Copo}$	Geschwindigkeitskonstante für die Monomeraddition an ein Peroxyradikal / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{MeHQ}$	Geschwindigkeitskonstante für die Addition eines Radikals an MeHQ / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{MeHQ-H}$	Geschwindigkeitskonstante für die Abstraktion eines Hydroperoxyd Protons von MeHQ / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{MeHQ-O}$	Geschwindigkeitskonstante für die Addition eines Peroxyradikals an MeHQ / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{O_2}$	zusammengefasste Geschwindigkeitskonstante des Sauerstoffverbrauchs / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{O_2-Copo}$	Geschwindigkeitskonstante für die Sauerstoffaddition an ein Alkylradikal / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante für die Kettenfortpflanzung ( <i>propagation</i> ) / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{st}$	Geschwindigkeitskonstante für die Startreaktion / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_t$	Geschwindigkeitskonstante für den Kettenabbruch ( <i>termination</i> ) / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
$k_{ZP}$	Geschwindigkeitskonstante für die Bildung eines Zwischenproduktes / $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
Lsm.	Lösemittel
MAA	Methacrylic Acid, Methacrylsäure
mAU	Milli Absorption Units, Milliabsorptionseinheiten
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat
MFC	Massflow Controller
$n_{20}$	Brechungsindex bei 20 °C
$p$	Partialdruck / bar
p.a.	pro analysi
PTFE	Polytetrafluorethylen
$r_{br}$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit / $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
$r_i$	Reaktionsgeschwindigkeit des Initiatorzerfalls / $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
$r_p$	Reaktionsgeschwindigkeit der Kettenfortpflanzung / $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
$r_t$	Reaktionsgeschwindigkeit für den Kettenabbruch / $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
STP	Standard temperature and pressure
$T$	Temperatur / K
<i>t</i> -BuOH	<i>tert.</i> -Butanol
TFA	Trifluor Acetic Acid, Trifluoressigsäure
TriAA	Triacrylic Acid, Triacrylsäure
$V_m$	partiell molares Volumen / $cm^3\ mol^{-1}$
$w$	Massenanteil / einheitslos, bzw. % ( $g\ g^{-1}$ )

---

$x$  Molenbruch, Stoffmengenanteil / einheitslos, bzw. % (mol mol<sup>-1</sup>)

### Griechische Abkürzungen

$\alpha$	Vorfaktor einer Potenzfunktion (allgemein)
$\beta$	Exponent einer Potenzfunktion (allgemein)
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta$	Differenz
$\eta$	Stabilitätsgrad
$\vartheta$	Temperatur / °C
$\kappa$	spezifische Leitfähigkeit / mS cm <sup>-1</sup>
$\lambda$	Wellenlänge / nm
$\tilde{\nu}_0$	Bandenzentrum / cm <sup>-1</sup>
$\tilde{\nu}, \nu$	Wellenzahl bzw. Ramanshift / cm <sup>-1</sup>
$\rho$	Dichte / g cm <sup>-1</sup>
$\varphi$	Volumenanteil
$\omega$	Halbwertsbreite (Raman-Spektrum)

Abkürzungen der Presto<sup>®</sup>-Simulation siehe Abschnitt 5.1.2.





---

## 1. Einleitung

---

Als einfachste ungesättigte Carbonsäure ist Acrylsäure (AA) ein wertvolles Zwischenprodukt in der chemischen Industrie. Die Vereinigung von zwei funktionellen Gruppen (Vinyl-, Carboxyl-) in einem Molekül eröffnet eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten bei chemischen Synthesen. Als Hauptreaktionen sind hierbei die Veresterung mit den unterschiedlichsten Alkoholen zu Acrylaten sowie die Poly- und Copolymerisation von Acrylsäure zu einem großen Polymerspektrum zu nennen. Acrylate dienen wiederum als Monomere für eine Vielzahl an Polyreaktionen. Verkaufsprodukte welche auf Acrylsäure basieren sind vor allem Superabsorberpolymere (in Babywindeln und Hygieneartikeln), Klebstoffe, Papier- und Lederbeschichtungen, Anstrich- und Dispergiermittel, Lacke, Kosmetika und Koagulationsmittel [Ici-2010]. Abb. 1-1 zeigt hierbei die auf Acrylsäure basierenden Anwendungsgebiete.

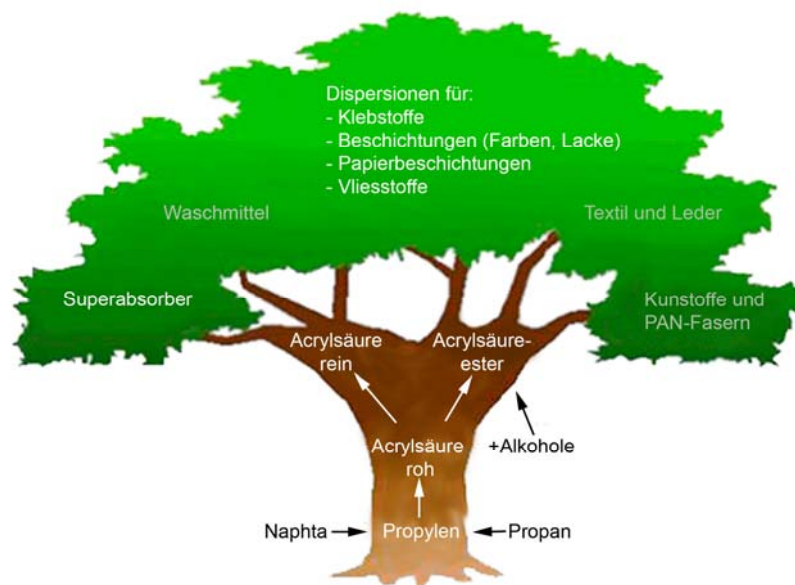


Abb. 1-1 Veranschaulichung der Herstellung und Verwendung von Acrylsäure (mit freundlicher Genehmigung der BASF SE, AMB-Fabrik).

Die Erfolgsgeschichte von Acrylsäure geht zurück auf Otto Karl Julius Röhm (\* 14. März 1876, † 7. September 1939). Im Jahre 1901 kam er im Rahmen seiner Dissertation zum ersten Mal mit Acrylaten in Berührung. Bereits durch seinen Doktorvater Hans v. Pechmann wurde gefunden, dass  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat dimerisieren. Röhm konnte dies bei seinen Untersuchungen an Methylacrylat bestätigen und die Struktur des Dimers aufklären. Die Ausbeuten bei seinen Versuchen waren sehr gering. Es bildete sich eine sehr zähe amorphe Masse als Hauptprodukt, bei deren Charakterisierung Röhm jedoch scheiterte. Diese wurde bereits 1880 von Wilhelm Kahlbaum in einem Aufsatz beschrieben [Kah-1880]. Erst die Forschungsarbeiten von Hermann Staudinger in den 1920er Jahren eröffneten den Blick auf eine neue Stoffklasse, die

---

Polymere. Röhm war beeindruckt von den gummiartigen Eigenschaften der Polyacrylate und widmete sich nach Gründung der Fa. Röhm & Haas im Jahr 1907 in Esslingen, ausführlich dem Gebiet der Acrylatchemie. Die ersten greifbaren Ergebnisse erzielte Röhm 1927 mit der Herstellung eines Verbundglases mit innen liegender Acrylatschicht. Weitere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Acrylat- und Methacrylatchemie führten Röhm zu seiner größten Erfindung, dem Plexiglas<sup>®</sup>, welches 1933 seine Markteinführung erlebte [Evo-2010].

Bereits 1913 wurde der Grundstein für die Produktion von Acrylsäure bei Röhm & Haas gelegt. Über mehrere Stufen wurde im Labormaßstab aus Ethylen Ethylencyanhydrin hergestellt, welches durch saure wässrige bzw. alkoholische Spaltung den Weg zu Acrylsäure und den entsprechenden Acrylaten eröffnete. Nachdem Ethylenoxid und Blausäure großtechnisch produziert werden konnten, war der Weg frei für das Ethylencyanhydrinverfahren, welches für lange Zeit das Standardverfahren zur Acrylsäureherstellung darstellte. Dieses wurde bis 1971 hauptsächlich von Rohm & Haas, sowie dem zu dieser Zeit größten Ethylenoxidproduzenten, der Union Carbide Corporation durchgeführt [Arp-2007]. Weiter Herstellungsverfahren bildeten die Syntheserouten ausgehend von Formaldehyd und Keten, (über  $\beta$ -Propiolacton als Zwischenstufe) und die Hydrolyse von Acrylnitril zu Acrylsäure. Das Propiolactonverfahren war auf Grund der starken Toxizität des  $\beta$ -Propiolactons sowie aufgrund der vielen Reaktionsschritte nicht konkurrenzfähig. Die saure Hydrolyse von Acrylnitril war aufgrund des großen Anfalls an Ammonsulfat als Koppelprodukt und des vergleichsweise geringen Umsatzes an Propen schnell wirtschaftlich unattraktiv [Oha-2006]. Kommerziell wurde dieses Verfahren fast ausschließlich zur Herstellung von Methylacrylat verwendet. Eine Abwandlung des ursprünglichen Verfahrens wird heute noch von Mitsui Toatsu Chemicals Inc. als heterogen katalysierte Gasphasenhydrolyse durchgeführt. Anstatt mit Schwefelsäure wird hierbei mit einem  $B_2O_3$ -Katalysatorsystem gearbeitet, welcher die Produktion des Koppelproduktes Ammonsulfat verhindert [Lan-2002].

Die Herstellungsverfahren von Acrylsäure änderten sich in der Vergangenheit besonders bezüglich des zur Verfügung stehenden Feedstocks. Dem auf der Carbonylierung von Acetylen basierenden Reppe-Verfahren, welches besonders in den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts große Bedeutung hatte, liegt die Basis Kohle zu Grunde. Hierbei werden das aus Carbid erzeugte Acetylen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Wasser und dem Homogenkatalysator Nickelbromid, in Tetrahydrofuran als Lösemittel bei 100 bar und 230 °C zu Acrylsäure umgesetzt. Die Umstellung des Feedstocks nach dem Zweiten Weltkrieg von Kohle auf Erdöl ging auch an der Acrylsäure nicht vorbei. Das nun günstig zugängliche Propen und die immer weiter voranschreitende Katalysator- und Verfahrensentwicklung führte zur Ablösung des Reppe-Verfahrens durch die Partialoxidation von

---

Propen. Diese wurde erstmalig von der Union Carbide Corporation in einer 100.000 jato. Anlage in den 1960er Jahren in Taft / Louisiana in Betrieb genommen. Nach anfänglichen Startschwierigkeiten wechselte dann auch Anfang der 1970er Jahre Rohm & Haas zur Propenoxidation. Es bildeten sich zwei Lager. Auf der einen Seite die USA und Japan, welche die Propenoxidation nun favorisierten und zum anderen Westeuropa, welches das Reppe-Verfahren weiter bevorzugte. Erst nach dem vorläufigen Aus der Kohlechemie übernahmen die Produzenten in Westeuropa die Propenoxidation als Standardverfahren. Die Partialoxidation von Propen ist ein zweistufiges Verfahren. Hierbei werden in der ersten Stufe Propen und Luftsauerstoff an Bismutmolybdaten bei 310 – 450 °C zu Acrolein umgesetzt. Die Acroleinselektivität beträgt hierbei 90 % bei einem Propenumsatz von 96 %. Das so hergestellte Acrolein wird in einer zweiten Stufe bei etwas niedrigeren Temperaturen von 260 – 300 °C an Molybdänkontakten, welche mit Vanadium, Wolfram und Eisen dotiert sind, zu Acrylsäure umgesetzt. [Bae-2006]. Der Acroleinumsatz beträgt hierbei 99,7 %. Eine stark optimierte Reaktionsführung und die Optimierung der bestehenden Katalysatorsysteme bewirken nicht nur eine wirtschaftlichere Nutzung der Rohstoffe, sondern führen auch zur Verminderung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes. Die BASF SE z.B. verfügt über eine Produktionskapazität von ca. 800 000 jato Acrylsäure, welche aus Propen synthetisiert werden. Hierbei steht nicht nur die Produktion des Wertproduktes Acrylsäure im Vordergrund. Aufgrund optimierter Prozessführung ist es möglich über Dampfzeugung eine Kapazität von 690 000 MWh an elektrischer Energie quasi CO<sub>2</sub> neutral im Verbund zu erzeugen. Dies entspricht einem Jahresenergiebedarf von 140 000 Einfamilienhäusern [Bas-2004].

Aufgrund der bevorstehenden Verknappung des Erdöls sind ein erneuter Feedstockwechsel hin zu nachwachsenden Rohstoffen und die effizientere Nutzung der uns zur Verfügung stehenden Ressourcen unumgänglich. Erstaunlich ist hierbei, dass besonders die bereits vergessen geglaubten Ansätze von Otto Röhm eine Renaissance erleben. So schrieb Röhm bereits am 12. März 1912 „Das wohl aussichtsreichste Rohmaterial für Acrylsäureester dürfte die Milchsäure sein...“ [Tro-1976]. Ebenfalls 1912 griff Röhm auf Acrolein als Ausgangsstoff zurück, welches er durch Dehydratisierung von Glycerin gewinnen wollte. Ansätze der heutigen Zeit sind die Decarboxylierung von Maleinsäureanhydrid (Rohstoffbasis nasses Erdgas), die Partialoxidation von Propan (Rohstoffbasis nasses Erdgas), die Dehydratisierung von Milchsäure und 3-Hydroxypropionsäure (Rohstoffbasis Kohlenhydrate) und die Partialoxidation von Acrolein, gewonnen aus Glycerin (Rohstoffbasis Nachwachsende Rohstoffe). Weiterhin ist als Übergangslösung eine Reaktivierung des Reppe-Verfahrens denkbar, da die vorhandenen Kohlevorkommen die des Erdöls bei weitem übersteigen. Eine Traumreaktion stellt die direkte Carboxylierung von Ethylen mit Kohlendioxid dar. Obwohl in diesem Bereich einige erfolgversprechende Ansätze mit metallorganischen Katalysatoren existieren, gibt es derzeit noch keine effizienten Problemlösungen [Gcs-2010].

---

Welches Potential in denen von Röhm untersuchten Substanzen steckt, war zu seiner Zeit noch nicht abzusehen. Andauernde Forschungs- und Entwicklungsarbeit haben im Laufe der Jahre einen Markt geschaffen, welcher auch heute noch große Wachstumschancen bietet. Ziel einer modernen Forschung ist die Intensivierung von Prozessen, die Entwicklung neuer Verfahren sowie die Suche nach neuen Anwendungsfeldern für bereits altbekannte Produkte unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten. Hierbei steht nicht nur die eigentliche Synthese im Vordergrund, sondern auch die effiziente und vor allem sichere Handhabung der Produkte für eine nachhaltige Wirtschaft.

---

## 2. Motivation

---

Die Reaktionsfreudigkeit von Acrylsäure, welche die Basis für ein breites Produktspektrum darstellt, führt im Umkehrschluss jedoch auch zu erheblichen Problemen. Das hohe Polymerisationsbestreben stellt ein Sicherheitsrisiko dar und muss sicher verhindert werden. Aus diesem Grund werden Acrylsäure unterschiedliche Stabilisatoren zugesetzt. Bei Lagerung und Transport von Acrylsäure hat sich das Stabilisatorsystem p-Methoxyphenol (MeHQ) / Sauerstoff etabliert. In diesem System wirkt Sauerstoff als eigentlicher Stabilisator, MeHQ wirkt als Retarder. Bei der Produktion von AA hat sich der Stabilisator Phenothiazin als geeignet erwiesen. Dieser ist um einiges temperaturbeständiger als MeHQ und nicht auf die Anwesenheit von molekular gelöstem Sauerstoff im Monomer angewiesen. Jedoch kommt es aufgrund der Akkumulation von PTZ-Abbauprodukten zu einer Qualitätsminderung von Acrylsäure. Die Abbauprodukte verbleiben auch bei der Weiterverarbeitung in den Endprodukten und beeinträchtigen dort Farbe und Erscheinungsbild.

Wässrige Acrylsäuremischungen sind von besonderem Interesse. Wasser wird in der Acrylsäureproduktion als Absorptions- und Quenchmedium verwendet. Weiterhin wird der verkauffähigen Glacial Acrylic Acid (GAA) Wasser zugesetzt, um den Flammpunkt der brennbaren Flüssigkeit und den Festpunkt bei Lagerung und Transport abzusenken. Auf diese Weise wird versucht das Gefahrenpotential zu minimieren. Fast alle weiterführenden Polymerisationen von Acrylsäure finden in wässrigen Lösungen statt, so dass es sich besonders für kleinere mittelständische Unternehmen anbietet direkt die wässrige Formulierung einzukaufen.

Der Zusatz von Wasser zu reiner Acrylsäure besitzt jedoch nicht nur positive Eigenschaften. Die Löslichkeit des Stabilisators Sauerstoff sinkt in Mischsystemen drastisch ab. Eine Verringerung der maximalen Lagerdauer ist die Folge. Weiterhin kommt es aufgrund der Auto-Michael-Addition der einzelnen Acrylsäuremoleküle untereinander zur Bildung von Polyestern (Dimere, Trimere, Oligomere), welche die Qualität der Mischung herabsetzen. Die gebildeten kurzkettigen Polyester reagieren weiterhin als Comonomer bei einer Polymerisation. Aufgrund der Esterfunktion sind die in das Acrylsäurepolymer eingebauten Michael-Addukte hydrolytisch (sauer oder alkalisch) spaltbar. Das Polymer weist daher eine geringere Stabilität auf. Die Synthese von hochreinen Polymeren ist nicht mehr möglich.

Unterschiedliche Einflüsse auf die Stabilität von Acrylsäure und Methacrylsäure, wie die Sauerstoffverbrauchskinetik [Sch-1998], die Stabilisatorart und -konzentration, der thermische und chemische Stabilisatorabbau [Bec-2006a, Bec-2006b], der Einfluss von Verunreinigungen (Aldehyde und Metallionen) [Bec-2002] wurde bereits in voran gegangenen Arbeiten näher untersucht. Erste

---

Untersuchungen zum Einfluss von Wasser wurden bereits in [Sch-1999] durchgeführt. Der bisherige Wissensstand erlaubt jedoch kaum qualitative und quantitative Aussagen über den destabilisierenden Wassereinfluss.

Die Intension der vorliegenden Arbeit ist:

- die nähere Untersuchung der Stabilisatorverbrauchskinetik während der Inhibierungsperiode von Acrylsäure,
- die Quantifizierung des Wassereinflusses auf die Stabilität und das Polymerisationsverhalten von wässrigen Acrylsäuremischungen,
- die Untersuchung des Lösemiteleinflusses auf die Stabilität von Acrylsäure,
- die Strukturaufklärung von Acrylsäureassoziaten,
- und die Untersuchung des Einflusses von Diacrylsäure (Michael-Addukt) auf die Acrylsäurestabilität sowie die Untersuchung der Bildungskinetik dieses Nebenproduktes in wässrigen Acrylsäure-Systemen,

mit dem Ziel ein verbessertes Verständnis für die Interaktion zwischen Stabilisatoren, Lösungsmittel und Acrylsäure entwickeln zu können. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit soll die Optimierung der Inhibierungsprozesse erfolgen und die maximal mögliche Lagerdauer von Acrylsäure und deren wässrigen Lösungen vorhersagt werden.

### 3. Stand des Wissens

#### 3.1. Reaktionen im System Acrylsäure / Wasser

Acrylsäure ist als Reinsubstanz sowie in wässrigen Mischungen in der Lage je nach Randbedingungen unterschiedliche Reaktionspfade einzuschlagen (Abb. 3-1). Nach thermischer Initiierung besteht die Möglichkeit der Polymerisation. Diese kann besonders bei milden Temperaturen (15...40 °C) sicher verhindert werden solange genügend Sauerstoff im System molekular gelöst vorliegt. Dieser ist in der Lage gebildete Radikale durch Terminierung abzufangen und in einer alternierenden Copolymerisation mit weiteren Monomerbausteinen zu reagieren.

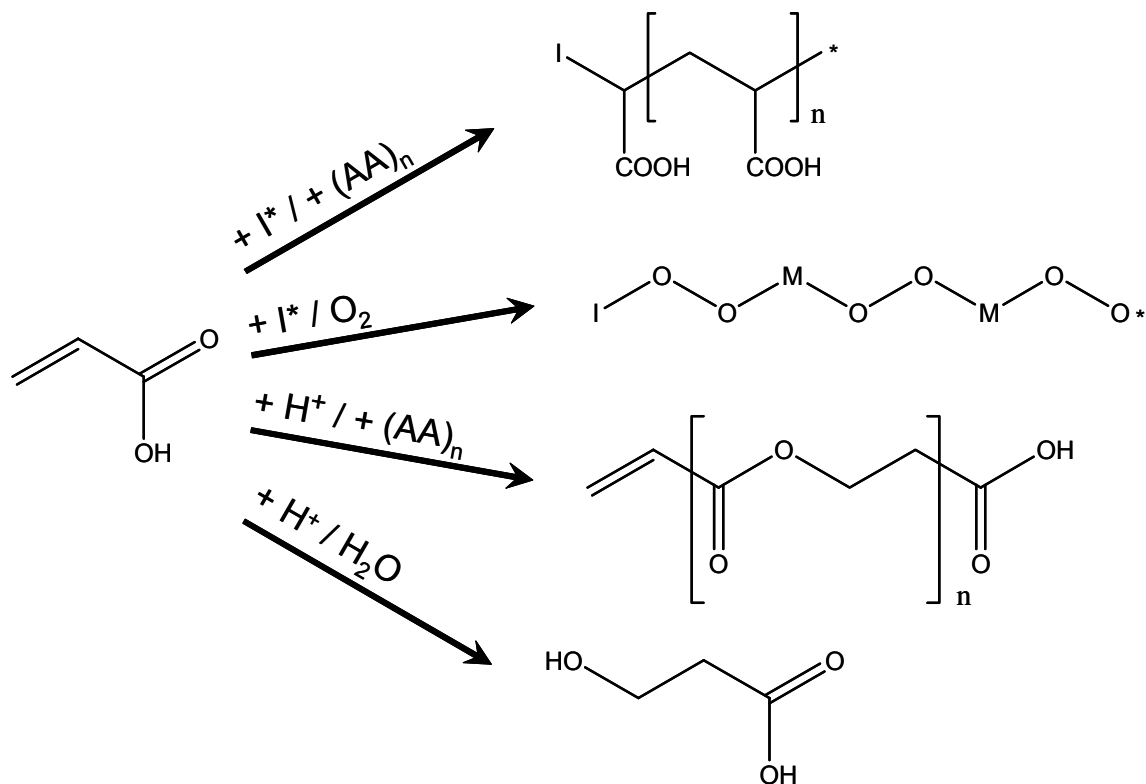


Abb. 3-1 Mögliche Reaktionen im System Acrylsäure / Wasser.

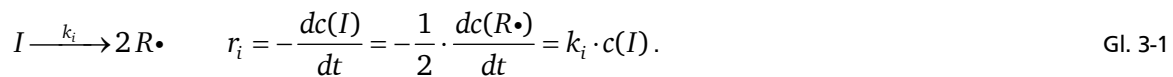
Eine Reaktion welche nicht zu inhibieren ist, ist die Auto-Michael-Addition von Acrylsäure zu niedermolekularen Polyestern. Diese Reaktion läuft beim Zusatz von Wasser bevorzugt und bereits bei sehr geringen Temperaturen ab. Besonders bei der Lagerung- und dem Transport von wässrigen Acrylsäuremischungen kommt es somit zu einer Qualitätsminderung. Die Bildung von 3-Hydroxypropionsäure fällt ebenso in diese Kategorie. Hierbei wird Wasser nach einer Anti-Markovnikov-Reaktion an die Doppelbindung addiert.

## 3.2. Die radikalische Polymerisation

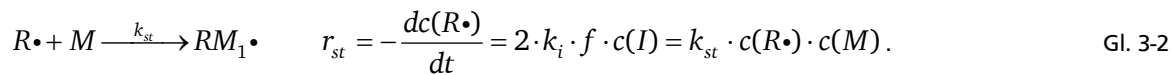
### 3.2.1. Allgemeine Kinetik der radikalischen Polymerisation

Die radikalische Polymerisation lässt sich in drei unterschiedliche Teilschritte untergliedern. Hierbei bilden der Initiatorzerfall und die Anlagerung des ersten Monermoleküls die ersten Schritte. Im Falle von Acrylsäure ist die Monomeranlagerung im Allgemeinen um ein vielfaches schneller als der Initiatorzerfall (abhängig vom Initiator), so dass diese den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Vereinfachend kann so angenommen werden, dass die Monomeranlagerung keinen Einfluss auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Startreaktion besitzt und diese somit alleinig von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeit bestimmt wird. Da ein Teil der gebildeten Initiatorradikale durch Disproportionierung und Rekombination nicht mehr für einen Kettenstart zur Verfügung steht, muss der Radikalausbeutefaktor ( $f$ ) eingeführt werden. Dieser beträgt im Idealfall  $f_{\max} = 1$ , für reale Polymerisationen 0,4 - 0,7. Eine Bestimmung des Radikalausbeutefaktors ist experimentell möglich:

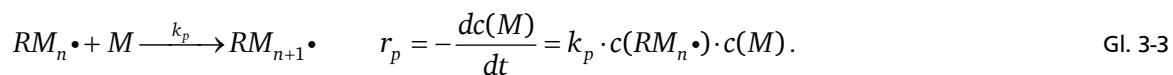
Initiatorzerfall:



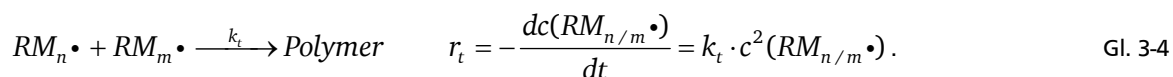
Kettenstart:



Der Verbrauch an Monomer ist beim Kettenstart vernachlässigbar gegenüber dem zweiten Teilschritt, dem Kettenwachstum. Hierbei erfolgt die Anlagerung von Monomereinheiten an die gestartete Kette. Hierbei kann nach [Hen-1969] vereinfachend angenommen werden, dass die Kettenlänge bzw. die Anzahl der addierten Monomereinheiten keinen Einfluss auf die Reaktivität des radikalischen Kettenendes besitzt:



Im letzten Schritt erfolgt der Kettenabbruch durch Disproportionierung oder Rekombination. Für eine kinetische Beschreibung können diese beiden Abbrucharten in einer Gleichung zusammengefasst werden:





Während der Polymerisation stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem so viele Radikale neu gebildet wie verbraucht werden. Die Radikalkonzentration ist nach einer kurzen Einlaufphase konstant (Bodenstein'sches Stationaritätsprinzip). Wäre dies nicht der Fall, so könnte es entweder zum Runaway oder zum Stillstand der Reaktion kommen [Tie-2005].

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (Polymerisationsgeschwindigkeit) ist als Umsatz an Monomer pro Volumen und Zeiteinheit definiert:

$$r_{br} = -\frac{dc(M)}{dt} = k_{br} \cdot c(M) \cdot \sqrt{c(I)} \quad \text{mit} \quad k_{br} = \frac{k_p \cdot \sqrt{(2 \cdot k_i \cdot f)}}{\sqrt{k_t}} \quad \text{folgt:}$$

$$r_{br} = \frac{k_p \cdot \sqrt{(2 \cdot k_i \cdot f)}}{\sqrt{k_t}} \cdot c(M) \cdot \sqrt{c(I)}.$$

Gl. 3-5

Für Acrylsäure kann im stationären Zustand die Radikalkonzentration, die Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeit mit den von Gladyshev *et al.* vorgeschlagenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden.

Nach [Sch-1999] betragen die:

Reaktionsgeschwindigkeit des Initiatorzerfalls:	$r_i \approx 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion:	$k_p \approx 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion:	$k_t \approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Mit Hilfe dieser Angaben erfolgt die Berechnung der Radikalkonzentration im stationären Zustand. Es gilt:

$$c(R\bullet) = \sqrt{\frac{2 \cdot k_i \cdot f \cdot c(I)}{k_t}} = \sqrt{\frac{r_{st}}{k_t}}$$

$$c(R\bullet) = \sqrt{\frac{10^{-7} \text{ mol L}^{-1}}{10^4 \text{ L mol}^{-1}}} = \underline{\underline{3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}}}$$

Gl. 3-6

Bei einer Konzentration von  $13,22 \text{ mol L}^{-1}$  Acrylsäure berechnen sich die Kettenwachstums und Kettenabbruchgeschwindigkeit wie folgt:

$$\begin{aligned}
 r_p &= k_p \cdot c(R\bullet) \cdot c(M) \\
 &= 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 13,22 \text{ mol L}^{-1} \\
 &= \underline{\underline{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_t &= k_t \cdot c(R\bullet)^2 \\
 &= 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \left(3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}\right)^2 \\
 &= \underline{\underline{9 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}}
 \end{aligned}$$

Im hier als Beispiel vorgestellten Fall ist die Kettenwachstumsgeschwindigkeit  $\approx 44.000$  mal größer als die Kettenabbruchgeschwindigkeit.

### 3.2.2. Initiierung der spontanen radikalischen Acrylsäurepolymerisation

Allgemein kann eine radikalische Polymerisation durch einen definierten Zusatz von Radikalketten-starten initiiert werden. Dies sind in der Regel thermisch oder photochemisch labile Verbindungen, welche durch homolytische Spaltung in zwei Initiatorradikale zerfallen. Als Beispiele sind hier vor allem Dibenzoylperoxyd (DBPO) und Azoisobutyronitril (AIBN) zu nennen. Letzteres setzt pro Mol Initiator, ein Mol Stickstoff frei. Ein weiterer Initiierungsweg ergibt sich aus Redoxsystemen. Diese bestehen zumeist aus organischen oder anorganischen Peroxyden in Kombination mit einem Reduktionsmittel wie  $\text{Fe}^{2+}$ . Diese werden speziell bei Niedrigtemperaturpolymerisationen eingesetzt. Beispiel hierfür ist die Copolymerisation von Styrol und Butadien nach dem Cold-Rubber-Prozess.

Eine Möglichkeit der Initiierung ohne einen externen Initiatorzusatz bietet die photochemische Initiierung der Polymerisation. Hierbei werden die Radikale direkt aus dem Monomer selbst, durch Bestrahlung mit kurzwelligem, energiereichem Licht (UV-Strahlung) gebildet. Weiterhin existiert die Möglichkeit der thermischen Autoinitiierung. Hierzu ist jedoch nicht jedes Monomer befähigt. Aus der Literatur ist dieser Autoinitiierungsmechanismus für Styrol bekannt [Bro-1969, May-1968]. Hierbei reagiert Styrol in einer Diels-Alder-Reaktion zu einem aktiven Dimer. Das Dimer ist dann in der Lage ein Wasserstoffatom von einem weiteren Styrolmolekül zu abstrahieren. Es bilden sich zwei Radikale.

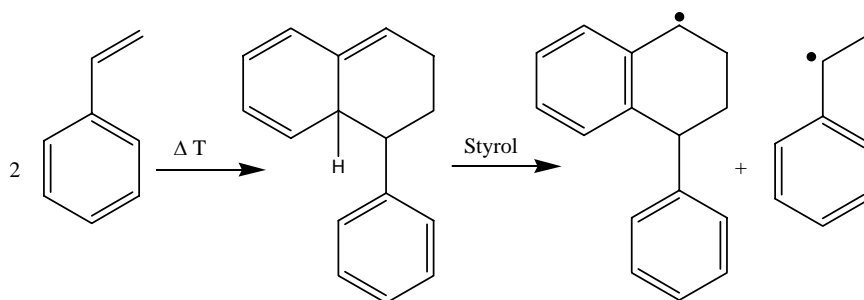


Abb. 3-2 Autoinitiierung der Styrolpolymerisation nach dem Mayo-Mechanismus.

Der Initiierungsmechanismus für die spontane Polymerisation von Acrylmonomeren ist bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Der Mayo-Mechanismus kann jedoch nicht auf Acrylate (Methyl, Ethyl, n-Butyl) angewendet werden. Dies liegt darin begründet, dass im Falle einer Wasserstoffabstraktion des

Diels-Alder-Zwischenproduktes aus zwei Acrylaten keine Massenerhaltung erfolgen kann, da die Ausbildung eines aromatischen Systems ausgeschlossen ist. Für die Autoinitiierung von Acrylsäure muss somit ein anderer Mechanismus herangezogen werden.

Flory beschrieb bereits 1937 den thermischen Initiierungsmechanismus für Vinylpolymerisationen als bimolekulare Reaktion [Flo-1937]. Basierend auf den Überlegungen Flory's formulierten Srinivasan *et al.* die thermische Autoinitiierung für Methylacrylat [Sri-2009a]. Dieser Mechanismus kann auf Acrylsäure übertragen werden (Abb. 3-3):

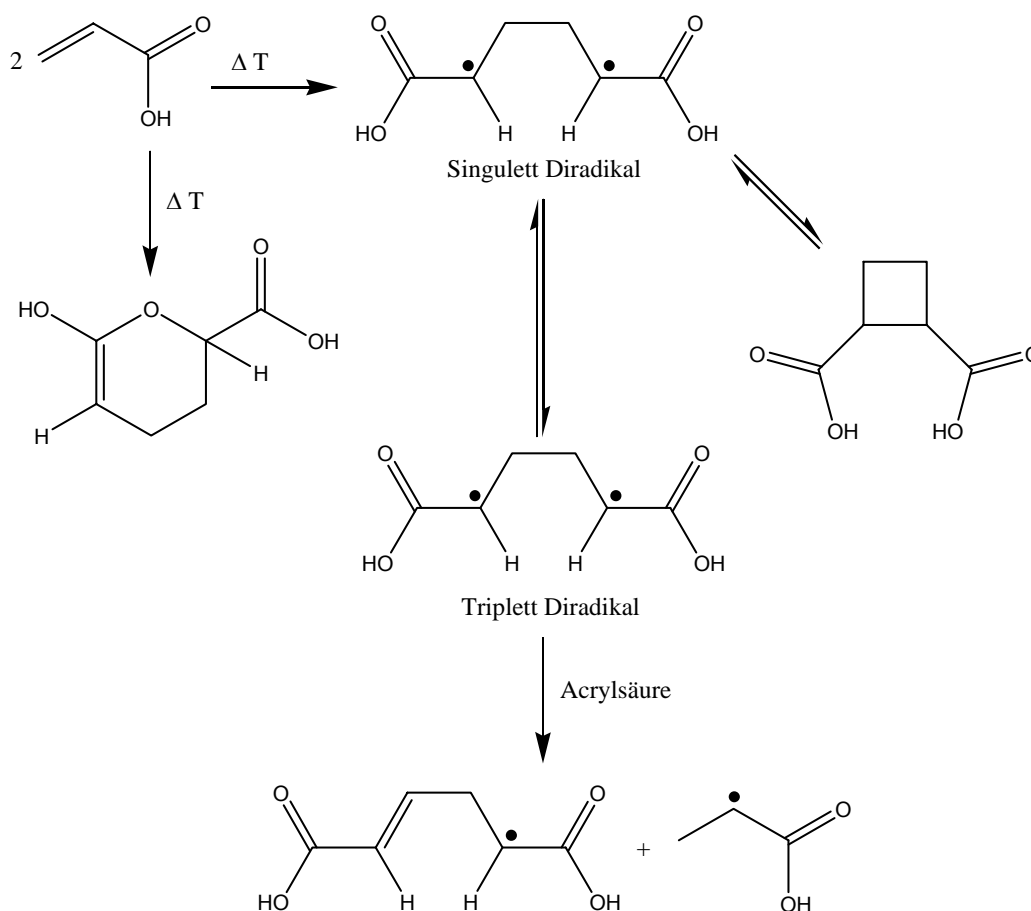


Abb. 3-3 Autoinitiierung der Acrylsäurepolymerisation nach dem Flory-Mechanismus in Anlehnung an den in [Sri-2009a] vorgeschlagenen Mechanismus der thermischen Methylacrylatinitierung.

Beim Flory-Mechanismus kommt es nicht wie bei Mayo zu einer [4+2] Cycloaddition, sondern zu einer [2+2] Cycloaddition, bei welcher es aus dem Übergangszustand heraus zur Bildung eines Cyclobutanderivates kommt. Hierbei bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem Singulett-Diradikal und dem Cyclobutanderivat aus. Die berechnete Aktivierungsenergie für die Bildung des Cyclobutanderivates liegt bei  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei Methylacrylat). Somit liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite des Singulett-Diradikals. Mittels quantenmechanischer Berechnungen konnte gezeigt werden, dass die

---

Bildung der Monoradikale erst nach dem Übergang in den energieärmeren Triplett-Zustand erfolgt [Sri-2009a]. Hier besteht nun die Möglichkeit der Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einem weiteren Monomermolekül unter Ausbildung von zwei Monoradikalen, welche nun in der Lage sind eine Polymerisation zu initiieren. Als Nebenreaktion läuft eine Dimerisierung von Acrylsäure nach einem Hetero-Diels-Alder-Mechanismus ab. Srinivasan *et al.* untersuchten weiterhin den Einfluss unterschiedlicher Lösemittel auf die Initiierung der spontanen Polymerisation von Methylacrylat und n-Butylacrylat. Hierbei wurde gefunden, dass es in Dimethylsulfoxid, Xylol und Cyclohexanon zu einer Spontanpolymerisation kommt. Der Initiierungsmechanismus kann somit nach [Sri-2009b] als „vom Lösemittel unabhängig“ angegeben werden. Jedoch kommt es in DMSO und Xylol zu wesentlich geringeren Umsätzen (ca. 30 %) als in Cyclohexanon (ca. 80 %). Dieser Effekt wird von Srinivasan auf die Komplexbildung von entstehendem Polymer und dem Lösemittel DMSO zurückgeführt.

Nach [Eli-1990] folgt die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylmethacrylat (MMA) oberhalb von 60 °C einem Arrheniusverhalten, unterhalb werden die Polymerisations- und Startgeschwindigkeiten praktisch temperaturinvariant (Bspl. MMA Polymerisation → 50 % Umsatz in 5,3 a bei 30 °C). Die Polymerisationsgeschwindigkeit setzt sich somit aus einem echten thermischen Teil (oberhalb von 60 °C) und einem athermischen Teil (unter 60 °C) zusammen. Die athermische Polymerisation wird durch natürliche Strahlung ausgelöst (kosmische Strahlung, Radon etc.). Die Energiedosisleistung beträgt bei 50° nördlicher Breite,  $I = 2,38 \cdot 10^{-11} \text{ J kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Für nicht allzu hohe Dosisleistungen ist sie direkt proportional der Startgeschwindigkeit. Die athermische Startgeschwindigkeit beträgt  $r_{\text{Start}} = 3 \cdot 10^{-17} \text{ mol L s}^{-1}$  [Eli-1990]. Für Styrol beträgt der athermische Anteil bei Temperaturen über 60 °C weniger als 2 %.

Ein weiter initiierender Effekt wird in [Lin-1984a, Lin-1984b] beschrieben. Hierbei induzieren schwere Atome, wie Halogene oder Schwefel im Lösemittel die spontane Polymerisation bei MMA. Je größer der Halogenanteil im Lösemittel, umso höher ist die Polymerisationsgeschwindigkeit.

### 3.3. Einfluss von Sauerstoff auf die radikalische Polymerisation

#### 3.3.1. Die inhibierende Wirkung von Sauerstoff

Molekularer Sauerstoff liegt im Grundzustand als Diradikal vor und ist somit sehr reaktiv. In Monomersystemen welche radikalisch initiiert wurden, besteht die Möglichkeit der Addition von Sauerstoff an Alkylradikale unter Bildung von Peroxyradikalen (siehe Abb. 3-4).

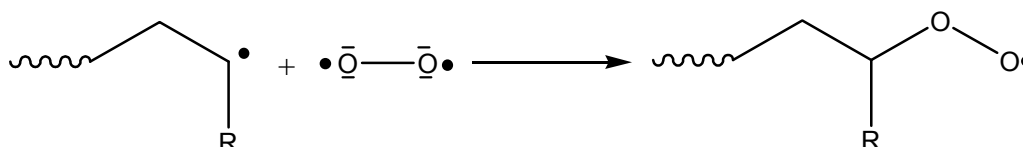


Abb. 3-4 Addition von molekularem Sauerstoff an ein Alkylradikal unter Bildung eines Peroxyradikals.

Peroxyradikale sind in der Lage sehr selektiv C-H – Bindungen anzugreifen. Dies geschieht bevorzugt an tertiären Strukturen sowie an Stellen bei denen die Möglichkeit einer Mesomeriestabilisierung besteht. Es bestehen grundsätzlich zwei mögliche Reaktionswege für den Angriff einer C-H – Bindung (Abb. 3-5).

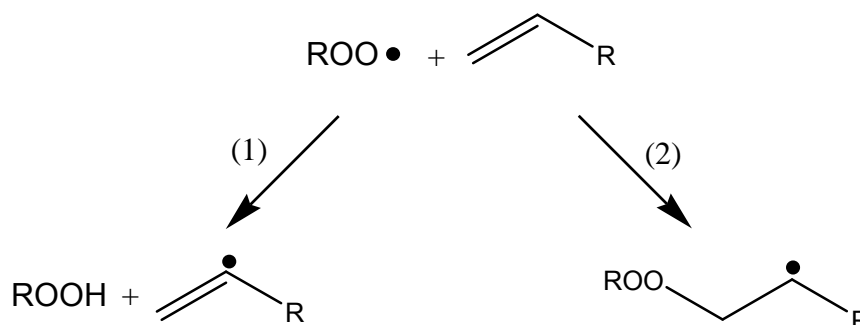


Abb. 3-5 Mögliche Reaktionswege von Peroxyradikalen mit Monomeren - (1) Abstraktion eines Wasserstoffradikals, (2) Addition an die C=C – Doppelbindung.

Der Alkylrest hat einen schwachen, aber signifikanten Einfluss auf den Reaktionsweg. Wenn im Alkylrest konjugierte Doppelbindungen (Carbonyle, Aromaten, Nitrilsubstituenten) vorhanden sind, findet eine Reaktion bevorzugt nach Reaktionsweg (1) statt. Sofern ein allylischer Wasserstoff vorhanden ist, wird Reaktionsweg (2) beschritten [Bar-1945, May-1958]. Bei Acrylsäure findet somit eine Reaktion nach Reaktionsweg (2) in Abb. 3-5 statt. Durch die erneute Addition von Sauerstoff an das nun neu gebildete Alkylradikal kommt es zu einer alternierenden Copolymerisation von Monomer und Sauerstoffeinheiten.

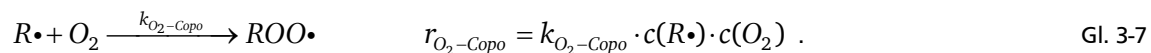
Bereits 1939 wurde bei Styrol gefunden, dass molekular gelöster Sauerstoff im Monomer eine inhibierende Wirkung besitzt [Eli-1990]. Dies erscheint aufgrund des Diradikalcharakter des



Eine Akkumulation von Sauerstoff – Monomer – Mischpolymeren muss bei der Handhabung von Monomeren möglichst vermieden werden, da dies bei einer späteren absichtlichen Polymerisation bei hohen Temperaturen zu unerwünschten Nebenreaktion und geringeren Molekulargewichtsverteilungen führen kann. Weiterhin kommt es durch Umlagerungsreaktionen der Alkoxyradikale zur Bildung von Alkoholen und Carbonylen [Mah-1969]. Für Acrylsäure ist kein bestimmtes Zerfallsproduktespektrum angegeben. Für Methylmethacrylat konnten die Zerfallprodukte jedoch als Formaldehyd und Brenztraubensäureester bestimmt werden [Hen-1969].

### 3.3.2. Allgemeine Kinetik der radikalischen Polymerisation in Gegenwart von Sauerstoff

Der erste Schritt, die Bildung von Primärradikalen durch einen Initiator, verläuft auch in Gegenwart von Sauerstoff analog zu der in 3.2.1 beschriebenen radikalischen Polymerisation. Jedoch wird im zweiten Schritt kein Monomer, sondern ein Sauerstoffmolekül addiert. Dies liegt in der sehr viel größeren Geschwindigkeitskonstante begründet ( $k_{O_2-Copo} (10^8) \gg k_p (10^2)$ ). Die Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:



Die anschließende Addition einer Monomereinheit an das gebildete Peroxyradikal stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar ( $k_w (10^2) \gg k_{M-Copo} (10^{-1} \dots 10)$ ). Die Inhibierung der Wachstumsreaktion ist die Folge. Die Reaktion verläuft ebenfalls bimolekular:



Der Kettenabbruch kann nach drei unterschiedlichen Möglichkeiten verlaufen. Im ersten Fall rekombinieren zwei Alkylradikalspezies miteinander nach Reaktionspfad (a). Dies entspricht analog der Rekombination bei der radikalischen Polymerisation in Abschnitt 3.2.1. Der Pfad (b) beschreibt die Rekombination zwischen Peroxy- und Alkylradikal. Die Konzentration der für (a) und (b) benötigten Alkylradikale ist aufgrund der schnellen Inhibierungsreaktion mit Sauerstoff sehr gering, so dass die Reaktion nach Pfad (c) überwiegend stattfindet:

- (a)  $RM\bullet + RM\bullet \xrightarrow{k_a} \text{Polymer 1}$
- (b)  $RO_2\bullet + RM\bullet \xrightarrow{k_{a-O_2M}} \text{Polymer 2}$
- (c)  $RO_2\bullet + RO_2\bullet \xrightarrow{k_a} RO_4R \xrightarrow{k_a} \text{Polymer 3} + O_2.$

Das gebildete intermediäre Tetroxid in (c) ist nicht stabil und zerfällt in ein inaktives Mischpolymer und in molekularen Sauerstoff. Alle Abbruchreaktionen besitzen nach Gladyshev *et al.* eine Größenordnung von  $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Für die Reaktionsgeschwindigkeit der ablaufenden Abbruchreaktion kann so vereinfachend angenommen werden:

$$r_{abO_2} = k_{abO_2} \cdot c(RO_2\bullet)^2. \quad \text{Gl. 3-9}$$

Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit während der Inhibierungsperiode wird auch als Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Inhibierungsreaktion bezeichnet und folgt nachfolgendem Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_{Br}(IP) = -\frac{dc(M)}{dt} = -\frac{dc(O_2)}{dt} = \frac{k_{M-Copo} \cdot \sqrt{2 \cdot f \cdot k_i}}{\sqrt{k_{abO_2}}} \cdot \sqrt{c(I)} \cdot c(M). \quad \text{Gl. 3-10}$$

Da der erste Teil der Gleichung nur Konstanten enthält, kann er zur Bruttogeschwindigkeitskonstanten für die Inhibierungsreaktion zusammengefasst werden. Vereinfachen folgt so:

$$r_{Br}(IP) = k_{Br} \cdot \sqrt{c(I)} \cdot c(M). \quad \text{Gl. 3-11}$$

Unter Annahme einer streng alternierenden Copolymerisation kann der Monomerverbrauch aufgrund der schnellen Reaktion mit Sauerstoff als konstant angesehen werden. In Systemen bei denen kein externer Initiator zugegeben wird, reagieren genauso viele Radikale ab, wie neu gebildet werden. In diesem Fall kann die Initiatorkonzentration ebenfalls als konstant angesehen werden. Monomer und Initiatorkonzentration können ebenfalls mit in die Geschwindigkeitskonstante integriert werden. Die Sauerstoffverbrauchsreaktion ist somit eine Reaktion pseudo – nullter – Ordnung:

$$r_{Br}(IP) = k_{O_2}. \quad \text{Gl. 3-12}$$



---

Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Eduktkonzentration und nur Abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffverbrauchsreaktion bei unterschiedlichen Stabilisatorkonzentrationen und Temperaturen konnte für Acrylsäure und deren Ester in [Sch-1998] und [Bec-2004] experimentell näher bestimmt werden. Der Sauerstoffverbrauch war hier in jedem Fall linear.

### 3.4. Bildung von Michael-Addukten und 3-Hydroxypropionsäure

Diacrylsäure (DiAA, 2-Carboxyethylacrylat,  $\beta$ -Acryloxypropionsäure) ist das einfachste Michael-Addukt welches bei der Oligomerisierung von Acrylsäure gebildet wird. Die erste Erwähnung von Sherlin *et al.* erfolgte im Jahre 1938. Bei längerem kochen von mit Hydrochinon stabilisiertem Acrolein und stabilisierter Acrylsäure bei 170 °C in Furan, Benzol und Ether, konnte Sherlin deren Dimeren herstellen. Ohne die Anwesenheit von Hydrochinon kam es alleinig zur Bildung von hochmolekularen Polymeren. Sherlin war in der Lage die Dimeren zu isolieren und deren Struktur aufzuklären. Weiterhin konnte zum ersten Male ein Siedepunkt von Diacrylsäure ( $\vartheta_{\text{siede}} = 146 - 148$  °C bei 7 Torr), eine Dichte ( $\rho = 1,1998$  g cm<sup>-3</sup>) und ein Brechungsindex ( $n_{20} = 1,4522$ ) angegeben werden [She-1938].

Diacrylsäure ist in der Acrylsäureverarbeitung unerwünscht, da bei Anwesenheit im späteren Acrylsäurepolymer die Polymerstabilität durch DiAA beeinflusst wird [Pok-1988]. Die Eigenschaften von DiAA macht man sich jedoch auch zu Nutze. Sie kann aufgrund ihrer klebrigen Substanz als Comonomer für wasserlösliche Haftklebstoffe verwendet werden. Diese Klebstoffe können bei der Papierverarbeitung verwendet werden, wenn es besonders auf eine thermische Scherfestigkeit oberhalb von 200 °C und eine vollständige Löslichkeit in allen pH-Bereichen ankommt. Der Comonomergehalt kann hierbei zwischen 40 bis 95 % (g g<sup>-1</sup>) Diacrylsäure betragen [Zbi-1990].

### 3.4.1. Mechanismus der Diacrylsäurebildung

Eine Michael-Addition ist die 1,4-Addition eines Nucleophils an ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtes Carbonyl. Im vorliegenden Fall stellt Acrylsäure sowohl Elektrophil, als auch Nucleophil dar. Die elektrophilen Eigenschaften von AA können mittels Abb. 3-8 verdeutlicht werden. Aus der Resonanzstruktur von Acrylsäure wird die endständige positive Ladung (Elektrophil) ersichtlich.

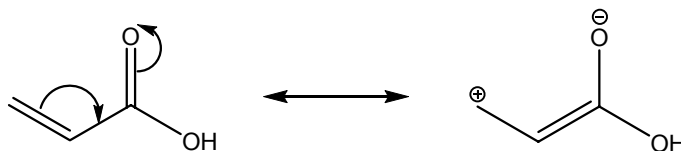


Abb. 3-8 Resonanzstruktur von Acrylsäure zur Verdeutlichung der elektrophilen Eigenschaften.

Die Bildung von Diacrylsäure ist eine protonenkatalysierte Reaktion. Dies erklärt auch die vermehrte Bildung von Diacrylsäure in wässrigen, höher dissoziierten Acrylsäuresystemen. Nach [Bec-2001] erfolgt zuerst der Angriff einer Acrylsäure an der  $\beta$ -Position. Die  $\alpha$ -Position ist sterisch zu stark gehindert für einen Angriff (Abb. 3-9).

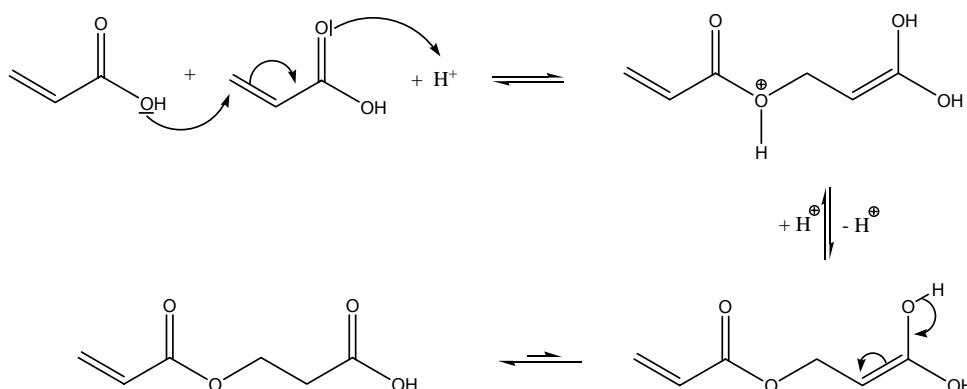


Abb. 3-9 Mechanismus der Diacrylsäurebildung durch Michael-Addition nach [Cla-2001].

Im Anschluss an die Addition folgt ein Deprotonierungsgleichgewicht. Hierbei wird die Enol-Form der Diacrylsäure erhalten. Das Tautomerengleichgewicht liegt nach der Deprotonierung weit auf Seiten der Diacrylsäure, da das gebildete geminale Diol nach der Erlenmeyer-Regel nicht stabil ist [Opi-2009]. Des Weiteren ist die Kombination einer  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung mit einer  $\text{O}-\text{H}$  Einfachbindung weniger stabil als die Kombination aus einer  $\text{C}=\text{O}$  Doppelbindung mit einer  $\text{C}-\text{H}$  Einfachbindung [Cla-2001]. Dies stellt die treibende Kraft dar und verhindert die Rückreaktion zu Acrylsäure.

### 3.4.2. Kinetik der Diacrylsäurebildung

Die Bildungskinetik von Diacrylsäure wurde in [Wam-1988] näher untersucht. Wampler untersuchte die Bildung von Diacrylsäure in einem Bereich von 0,08 bis 2,9 % (g g<sup>-1</sup>) Wasser und einem Temperaturbereich von 15 bis 45 °C. Hierbei konnte er mit immer länger werdenden Reaktionszeiten eine beschleunigte Bildung von Diacrylsäure feststellen, welche dann zusehends abflachte. Der Konzentrationsverlauf bildet eine S-Form [Wam-1988]. Das Abflachen ist auf die Weiterreaktion von Diacrylsäure zu Triacrylsäure (TriAA) und höheren Oligomeren zurückzuführen. Wampler ging bei diesem Kurvenverlauf von einer Reaktionskinetik 2. Ordnung aus und konnte so die Aktivierungsenergien sowie die präexponentiellen Faktoren für die Reaktion von AA zu DiAA bestimmen.

Tab. 3-1 Kinetische Parameter für die Reaktion Acrylsäure zu Diacrylsäure in Abhängigkeit des Wassergehaltes nach [Wam-1988].

$w(\text{H}_2\text{O})$ in AA / % (g g <sup>-1</sup> )	$E_A$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$A$ / L mol <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>
0,08	126	$7,09 \cdot 10^{16}$
0,25	121	$1,93 \cdot 10^{16}$
0,54	120	$1,30 \cdot 10^{16}$
1,42	105	$3,92 \cdot 10^{13}$
2,9	101	$1,59 \cdot 10^{13}$

Son *et. al.* führten 2002 ebenfalls Messungen zur DiAA-Bildungskinetik durch. Hierbei wurde die Bildungskinetik auch in Abhängigkeit der gelösten MeHQ-Konzentration untersucht. Hierbei zeigt sich aus den angegebenen Messwerten, dass die Diacrylsäurebildung bei gleichem Wassergehalt und gleicher Temperatur mit steigendem MeHQ-Gehalt abnimmt. Weiterhin wurde gefunden, dass der Zusatz von Malein- und Fumarsäure die DiAA-Bildung weiter beschleunigt [Son-2002]. Sie bestätigten die S-Kurvenform im DiAA-Anstieg, die bereits von Wampler gefunden wurde. Analog zu Wampler ging auch Son für die Berechnung seiner kinetischen Parameter von einer Reaktionskinetik 2. Ordnung aus, welche jedoch nicht in der Lage ist einen vermehrten Anstieg der Diacrylsäurebildung mit der Lagerdauer zu beschreiben. Analog zu Wampler konnten Son *et al.* zeigen, dass die Temperaturerhöhung auf die Bildung von Diacrylsäure einen wesentlich größeren Einfluss nimmt als die Erhöhung des Wassergehaltes im System.

Da Diacrylsäure besonders bei der Lagerung und dem Transport ein ständiges Qualitätsproblem darstellt, ist es wichtig deren Bildungskinetik zu kennen, um den Qualitätsverlust vorauskalkulieren zu können. Tab. 3-2 zeigt die DiAA-Bildung in Abhängigkeit des Wassergehaltes und der Temperatur. Da

im Allgemeinen eine möglichst schnelle Weiterverarbeitung von Acrylsäure angestrebt wird, spielt die Weiterreaktion zu Tri- und Tetrameren eine untergeordnete Rolle.

Tab. 3-2 Diacrylsäurebildung in Abhängigkeit des Wassergehaltes und der Temperatur nach [Bas-1997].

w AA / % (g g <sup>-1</sup> )	w H <sub>2</sub> O / % (g g <sup>-1</sup> )	w (DiAA) / ppm (g g <sup>-1</sup> ) d <sup>-1</sup>						
		15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
99,90	0,05	20	50	120	280	635	1402	3023
99,85	0,10	22	5353	126	291	655	1433	3063
99,70	0,25	26	61	142	319	700	1494	3126
99,45	0,50	33	76	172	376	804	1672	3409
99,20	0,75	40	91	199	427	892	1819	3632
98,95	1,00	47	105	225	476	977	1965	3853
97,95	2,00	75	160	365	660	1299	2506	4711
96,95	3,00	102	211	424	833	1602	3010	5544

Diacrylsäure und die niederen Polyester, die via Michael-Addition gebildet werden, sind bezüglich einer Polymerisation wesentlich reaktionsträger als Acrylsäure. Es kommt durch deren Bildung zu einer Verdünnung der Reaktionsmischung. Becker konnte an Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat zeigen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Kettenlänge des Esters und dessen Polymerisationsneigung gibt. Hierbei kann von einer intramolekularen Verdünnung der Doppelbindung gesprochen werden [Bec-2004]. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Reaktivität ab. Dieser Fakt wird durch eine Beschreibung Levy's gestützt. Dieser beschrieb 1989 einen Vorfall, bei dem ein Acrylsäuretank versehentlich geheizt, anstatt gekühlt wurde. Durch Anwesenheit von Stabilisatoren konnte eine Explosion verhindert werden. Beim Kühlen des Tankinhaltes gelangten weiterhin ca. 5 % (g g<sup>-1</sup>) Wasser in den Tank. Nach insgesamt 26 Stunden wurden Proben des gallertartigen Tankinhaltes entnommen. Die Analyse zeigte das Vorhandensein von 25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrylsäure, 7,8 % (g g<sup>-1</sup>) Vinylpolymer und 58 - 62 % (g g<sup>-1</sup>) Polyester [Lev-1989]. Dieser Fakt war zuerst überraschend, erklärt jedoch den limitierten Energieaustrag während des Vorfalles und ist auf die verminderte Reaktivität der Michael-Addukte zurückzuführen. Polyaddition und Polymerisation sind beides exotherme Reaktionen, wobei die Polyaddition lediglich eine Reaktionsenthalpie von - 21 kJ mol<sup>-1</sup>, gegenüber - 76 kJ mol<sup>-1</sup> bei der Polymerisation besitzt. Weiterhin wirkt Diacrylsäure bei höheren Konzentrationen als interagierendes Lösemittel. Acrylsäuremoleküle werden bei ansteigender Diacrylsäurekonzentration zunehmend von einander separiert und somit an einer Polymerisation gehindert. In [Sch-1999] und [Bra-2008] wurden immer wieder Hinweise auf eine aktive Teilnahme von Diacrylsäure am Inhibierungsmechanismus gefunden. Nach [Sch-1999] besteht die Möglichkeit der *in situ* - Bildung von Radikalfängern aus DiAA.

### 3.4.3. Bildung von 3-Hydroxypropionsäure

3-HPA entsteht in wässrigen Lösungen von Acrylsäure durch eine selektive elektrophile Addition. Diese verläuft nach einem Anti-Markovnikov-Mechanismus. Aufgrund der stark elektronenziehenden Substituenten ist der Carbonylkohlenstoff stark positiviert. Da die Existenz von zwei gleichen Partialladungen in nächster Nähe ungünstig ist, kommt es zu einer Protonenumlagerung. Die positive Ladung sitzt nun am  $\beta$ -Kohlenstoff. Hier kann nun der Angriff von Wasser erfolgen (siehe Abb. 3-10).

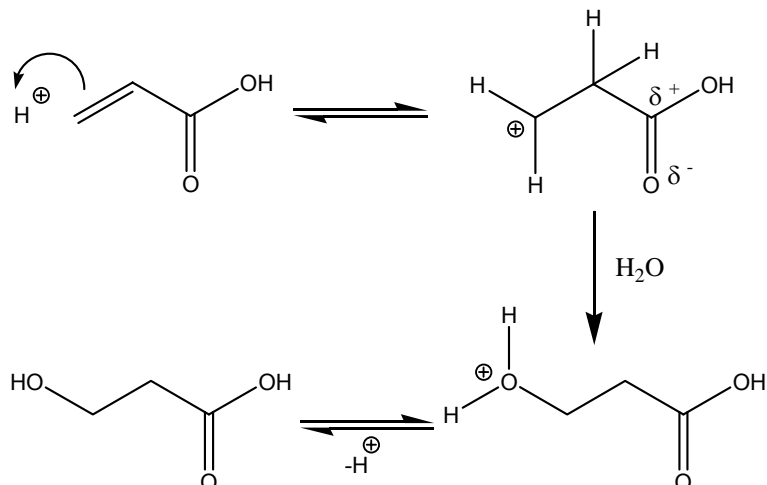


Abb. 3-10 Mechanismus der Anti-Markovnikov-Addition von Wasser an Acrylsäure.

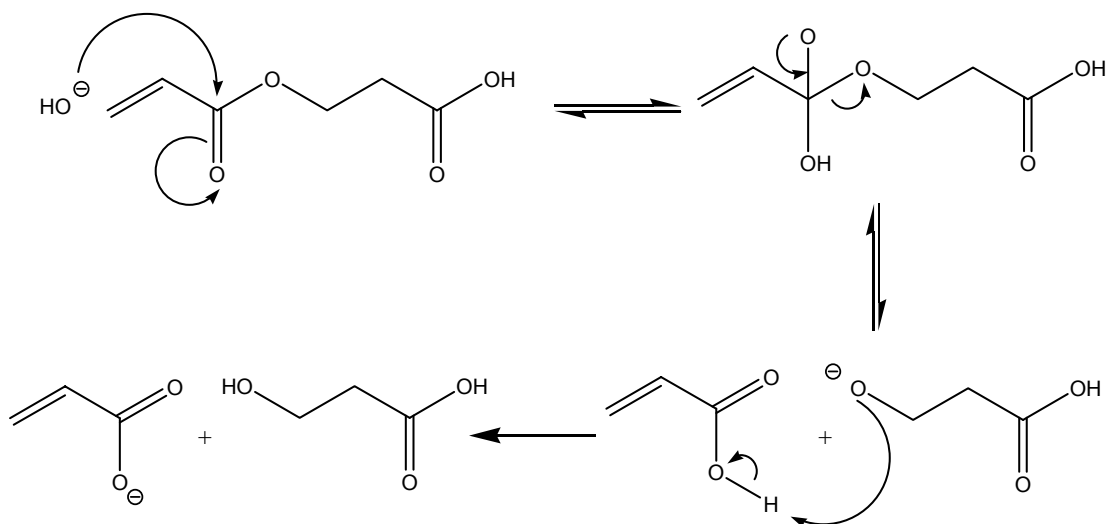


Abb. 3-11 Mechanismus der basischen Hydrolyse von Diacrylsäure zu 3-Hydroxypropionsäure und einem Acrylat-Anion.

Weiterhin besteht auch speziell in Fällen, in denen Wasser und niedermolekulare Polyester (DiAA etc.) anwesend sind, die Möglichkeit der basischen Polyesterspaltung zu 3-HPA und den korrespondierenden Acrylat-Anionen (Abb. 3-11). Besonders bei der Herstellung von Superabsorberpolymeren ist dieser Reaktionstyp problematisch. Hierbei wird Acrylsäure, teilweise neutralisiert polymerisiert. In diesem basischen Milieu findet die Esterspaltung vermehrt statt [Son-2002].

---

3-HPA an sich ist ein wertvolles Edukt und findet Anwendung in Polymeren für die Herstellung von Lackharzen und Thermoplasten [Fra-2007]. Die Herstellung erfolgt hierbei biotechnologisch, ausgehend von Glycerin, über 1,3-Propandiol hin zu 3-HPA. Probleme bereitet jedoch die Isolierung von 3-HPA aus den wässrigen Fermentationslösungen, da 3-HPA thermisch sehr labil ist und unter Wasserabspaltung zu Acrylsäure reagiert.

Die strukturelle Ähnlichkeit von Acrylsäure, DiAA und 3-HPA bereitet bei der Analytik von wässrigen Acrylsäuremischungen große Probleme, da sich z.B. die Signale der chemisch äquivalenten Protonen im NMR gegenseitig überlagern und die Retentionszeiten in der HPLC sehr dicht beieinander liegen, was eine korrekte Peaktrennung erschwert. In wässrigen AA-Lösungen kommt es weiterhin zu einer vermehrten Michael-Addition von 3-HPA an AA, DiAA und höhere Polyester, was zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Verbindungen führt. Diese erschweren die Analytik weiterhin.

### 3.5. Acrylsäureassoziate

#### 3.5.1. Spektroskopische Untersuchungen von Acrylsäureassoziaten

Das wohl älteste bekannte Raman-Spektrum von Acrylsäure wurde 1935 von Bourguel und Piaux aufgenommen [Bou-1935]. 1937 wurden die Hauptlinien dieses Spektrums von Kohlrausch und Skrabal bestätigt [Koh-1937]. In beiden Veröffentlichungen wird im interessanten Bereich für die Identifizierung von Assoziatstrukturen, der Carbonyl und Vinylfunktionen ( $1800 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ), von drei Signalen bei  $1637$ ,  $1657 - 1660$  und  $1725 \text{ cm}^{-1}$  berichtet. Monnier *et al.* nahmen 1938 ebenfalls ein Raman-Spektrum von Acrylsäure auf, welches im Wesentlichen mit den beiden erstgenannten übereinstimmte [Mon-1938]. Es zeigte jedoch kleinere Abweichungen bei niedrigen Frequenzen. Monnier konnte weiterhin erste Zuordnungen der Signale vornehmen: Die Schwingung bei  $1637 \text{ cm}^{-1}$  ordnete er der C=C-Streckschwingung, die bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  der C=O-Streckschwingung zu. Für das dritte Signal bei  $1728 \text{ cm}^{-1}$ , wurde keine Zuordnung angegeben [Kli-2010].

Erste Untersuchungen zu Assoziatstrukturen speziell von Acrylsäure, nahmen Simon *et al.* 1958 vor [Sim-1958]. Sie fanden im Raman-Spektrum im Bereich von  $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  neben den bereits bekannten drei Signalen ein weiteres sehr schwaches Signal bei  $1690 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Signal nimmt beim Verdünnen mit Wasser an Intensität zu, während das Signal bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  an Intensität abnimmt. Das Signal bei  $1725 \text{ cm}^{-1}$  bleibt hierbei konstant. Anhand dieser Beobachtungen entwickelten Simon *et al.* das in Abb. 3-12 gezeigte Schema.

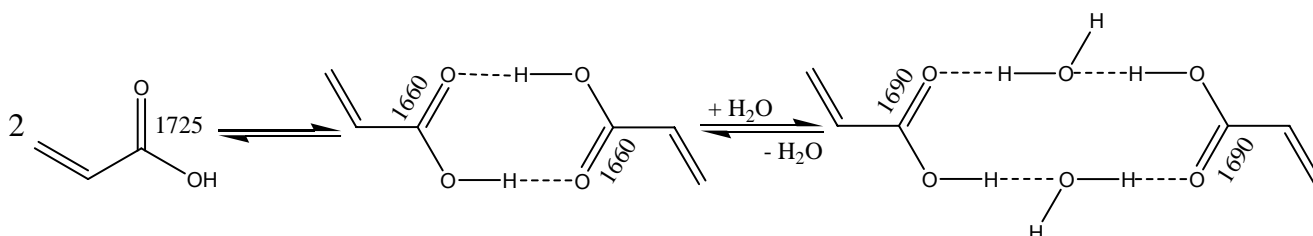


Abb. 3-12 Postulierte Acrylsäureassoziate und zugeordnete Raman - Signale bei Wasserzugabe nach [Sim-1958].

Weiterhin nahmen Simon *et al.* auch IR-Spektren von Acrylsäure auf. Diese sind jedoch nicht zahlenmäßig belegt. Simon *et al.* zeigen lediglich eine Abbildung des Bereichs zwischen  $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  mit dem Hinweis, dass die Carbonyl-Bande in diesem Gebiet sehr komplex ist [Sim-1958]. Die Carbonylbande zeigte bei  $1728 \text{ cm}^{-1}$  zwei Schultern. In der Veröffentlichung finden sich jedoch zahlenmäßig angegebene Raman-Spektren unterschiedlich konzentrierter Acryl- und Polyacrylsäure / Wasser-Mischungen [Kli-2010].

1960 unternahm Batuev weitere Untersuchungen zur Assoziatstruktur von reiner Acrylsäure [Bat-1960]. Er fand sowohl drei Carbonyl- als auch drei Vinyl-Signale im Bereich von  $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , woraus er auf das Vorhandensein von linearen Assoziaten neben den bekannten Dimeren schloss. Er ordnete die Signale dem Dimeren (I) und den Gruppen in den linearen Assoziaten (II) sowie deren Endgruppen zu. Laut Batuev wird durch Konjugation mit der Carbonyl-Gruppe die Elektronendichte in der Vinyl-Bindung und damit ihre Vibrationsfrequenz verringert. Wie stark dieser Effekt ist, werde durch den elektronischen Zustand der Carbonyl-Gruppe bestimmt. Befinde sie sich in einer starken Wasserstoffbrücke, wie es beim Dimer der Fall ist, so werde wenig Elektronendichte aus der C=C-Bindung abgezogen. Ist die Carbonylgruppe "nackt", wie in den Endgruppen der linearen Assoziante, so werde viel Elektronendichte abgezogen. Analog gelte für die Carbonylgruppen selbst, dass bei einer starken Wasserstoffbrücke die Doppelbindung verlängert und folglich die Vibrationsfrequenz verringert wird. Fußend auf diesen Überlegungen traf Batuev die aus Abb. 3-13 ersichtliche Zuordnung der Signale [Kli-2010].

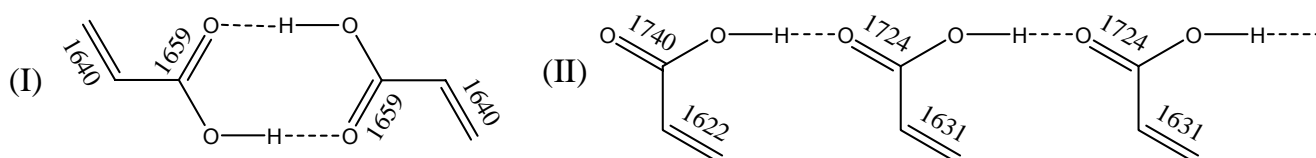


Abb. 3-13 Postulierte Acrylsäureassoziate und zugeordnete Raman - Signale nach [Bat-1960].

1967 veröffentlichten Fairheller und Katon vollständige Raman- und IR-Spektren von Acrylsäure und Natriumacrylat [Fea-1967]. Fairheller zitierte Kohlrausch und Monnier, nicht jedoch Bourguel, Simon und Batuev. Er fand wie alle anderen Autoren vor Batuev nur drei Signale im interessanten Bereich zwischen  $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  und führt sämtliche Signale sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum allein auf die Anwesenheit des Carbonsäuredimers zurück.

Betrachtet man das Dimer als ein einziges Molekül, so gibt es für die jeweils zwei Carbonyl- und Vinylgruppen die Möglichkeit in Phase zu schwingen (in-phase) oder auch außer Phase (out-of-phase). Daraus ergeben sich laut Fairheller verschiedene Signale. Durch Überlegungen dieser Art konnte er die gefundenen Signale zuordnen (siehe Tab. 3-3). Für die Zuordnung anderer Signale betrachtet er jedoch das Dimer als nicht fest verknüpft. Dieselben IR- und Raman-Zuordnungen wurden 1976 nochmals von Krause und Katon veröffentlicht und durch polarisierte IR-Spektren kristalliner Acrylsäure untermauert [Kra-1976]. Die im charakteristischen Bereich gefundenen Ramansignale und deren Zuordnung sind in Tab. 3-3 für alle Autoren aufgelistet. Hierbei ist zu beachten, dass Batuev als einziger weit mehr Signale fand als alle anderen Autoren [Kli-2010].



Tab. 3-3 Zuordnungen der gemessenen Ramanverschiebungen - Literaturübersicht / (op = out-of-phase, ip = in-phase).

Kohlrausch $\nu / \text{cm}^{-1}$	Monnier $\nu / \text{cm}^{-1}$	Simon $\nu / \text{cm}^{-1}$	Batuev $\nu / \text{cm}^{-1}$	Feairheller $\nu / \text{cm}^{-1}$
---	---	---	1740 $\nu \text{ C=O}$ Endgruppe	---
1725	1728	1724 $\nu \text{ C=O}$ Monomer	1724 $\nu \text{ C=O}$ linear	1724 $\nu \text{ C=O}$ op
---	---	1724 $\nu \text{ C=O} + \text{H}_2\text{O}$	---	---
1657	1660	1659 $\nu \text{ C=O}$ Dimer	1659 $\nu \text{ C=O}$ Dimer	1660 $\nu \text{ C=O}$ Dimer ip
1637	1637	1640 $\nu \text{ C=C}$	1640 $\nu \text{ C=C}$ Dimer	1637 $\nu \text{ C=C}$ ip
---	---	---	1631 $\nu \text{ C=C}$ linear	---
---	---	---	1622 $\nu \text{ C=O}$ Endgruppe	---

Kerber untersuchte 1971 das Assoziationsbestreben von Acrylsäure in verschiedenen Lösungsmitteln [Ker-1971]. Er führte eine Assoziationskonstante für die Bildung eines gemischten Komplexes aus AA und Lösungsmittel sowie die Selbstassoziationskonstante für die Bildung des Carbonsäuredimers ein. Nach einer Reihe von Vereinfachungen und Annahmen (z.B. 1:1 Assoziation von AA mit Protonenakzeptoren) konnte er die Assoziationskonstanten aus der Veränderung der OH-Bande von AA in Chloroform bei  $3545 \text{ cm}^{-1}$  bestimmen. Er kam zu dem Schluss, dass es abgesehen von höherer Assoziation im Wesentlichen zwei verschieden reaktive Formen von Acrylsäure gibt: Die „dimere“ und die „nicht dimere“. Die letztere könnte monomere oder in „gemischten Assoziaten“ (abhängig von zugesetztem Lösungsmittel) befindliche Acrylsäure sein. Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel bestehe in der Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dimerer und nicht dimerer Acrylsäure. Kerber fand zwei C=C - Signale im IR-Spektrum jeweils zwischen  $1639 - 1635$  und  $1624 - 1618 \text{ cm}^{-1}$  je nach Lösungsmittel. Er ordnet die erste der dimeren (Beteiligung der Carbonylgruppe an einer Wasserstoffbrücke), die zweite der nicht dimeren Säure zu (keine Beteiligung der Carbonylgruppe an einer Wasserstoffbrücke) und zitiert Batuev falsch, indem er behauptete, dieser habe ebenfalls nur zwei Signale im Raman-Spektrum gefunden. Weiterhin zweifelte Kerber die von Feairheller getroffene Zuordnung an [Kli-2010].

Über die Kristallstruktur von Acrylsäure herrscht in der Literatur Einigkeit. Higgs und Sass fanden bei  $-135^\circ \text{C}$  ähnliche Ergebnisse wie Chatani *et al.* bei  $-70^\circ \text{C}$  [Hig-1963, Cha-1963]. Der Kristall ist orthorhombisch und die Raumgruppe ist  $\text{Ibam-D}^{26}$ . Die Punktgruppe des Carbonsäuredimers ist  $\text{C}_{2h}$ . Die *site symmetry* des Dimers ist ebenfalls  $\text{C}_{2h}$ . Die röntgenographisch bestimmte Struktur wurde von Umemura 1974 [Ume-1974] und Krause 1976 [Kra-1976] durch infrarotspektroskopische Untersuchungen an kristalliner Acrylsäure bestätigt und ergänzt. Umemura nahm IR-Spektren von

---

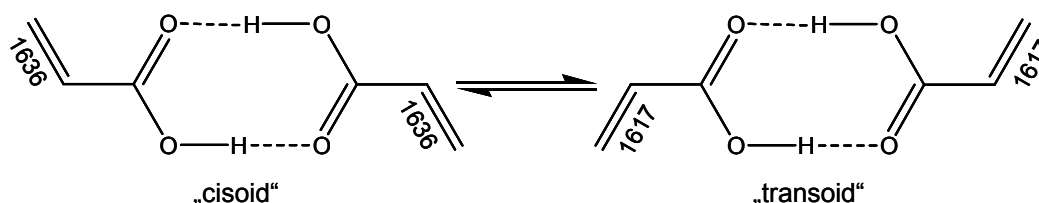


Abb. 3-14 „cis-trans“ – Isomere von kristalliner Acrylsäure nach [Ume-1974].

Im flüssigen Zustand sollen ebenfalls diese beiden Formen und noch eine dritte, gemischte („combi-“) Form vorliegen. In Tab. 3-4 ist die Zuordnung der Signale aufgeführt.

Tab. 3-4 IR-Signale von Acrylsäure und Zuordnungen der einzelnen Autoren. / = nicht angegeben, --- = im Spektrum nicht vorhanden, op = out of phase, ip = in phase.

Fearheller & Krause $\nu / \text{cm}^{-1}$	Umemura $\nu / \text{cm}^{-1}$	Laborie & Chapiro $\nu / \text{cm}^{-1}$
---	---	1740 $\nu \text{C=O}$ offen
1725 $\nu \text{C=O}$ op, Oberton	1725 $\nu \text{C=O}$ cis	1730 $\nu \text{C=O}$ linear
1705 $\nu \text{C=O}$ op	1705 $\nu \text{C=O}$ trans	1705 $\nu \text{C=O}$ Dimer
1636 $\nu \text{C=C}$ (ip	1636 $\nu \text{C=C}$ cis	/
1617 $\nu \text{C=C}$ op	1617 $\nu \text{C=C}$ trans & combi	/

Diese Annahme wird von [Bub-1995] bestätigt. Buback *et al.* nahmen FTIR-Spektren von Acrylsäure und Methacrylsäure in überkritischem Ethylen auf. Für Acrylsäure konnten zwei Banden gefunden werden, welche zu einer C=C-Streckschwingung zuzuordnen waren. Basierend auf [Cha-1987], [Fan-1987] und [Mor-1976] ordneten sie die Bande bei  $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$  einer *transoiden*- und die Bande bei  $\sim 1637$  einer *cisoiden*-Konfiguration von Acrylsäure zu.

Laborie fand im IR-Spektrum von AA dieselbe komplexe Carbonylbande wie Simon *et al.* [Lab-1977]. Er deutete sie als aus drei nahe beieinander liegenden Banden zusammengesetzt und ordnete diese dem zyklischen Carbonsäuredimer ( $1705\text{ cm}^{-1}$ ), einem linearen Assoziat ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) und einem "offenen Dimer" ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) zu. Er beobachtete die Veränderung des Verhältnisses von linearen Assoziaten zu zyklischem Carbonsäuredimer bei Verdünnung von AA mit unterschiedlichen

Lösemitteln (siehe Abb. 3-15 ). Laborie schließt aus den Verhältnissen, dass unpolare Lösemittel die zyklische Dimerenform bevorzugen, während Protonenakzeptoren Assoziate (linear oder dreidimensional verknüpft) stabilisieren.

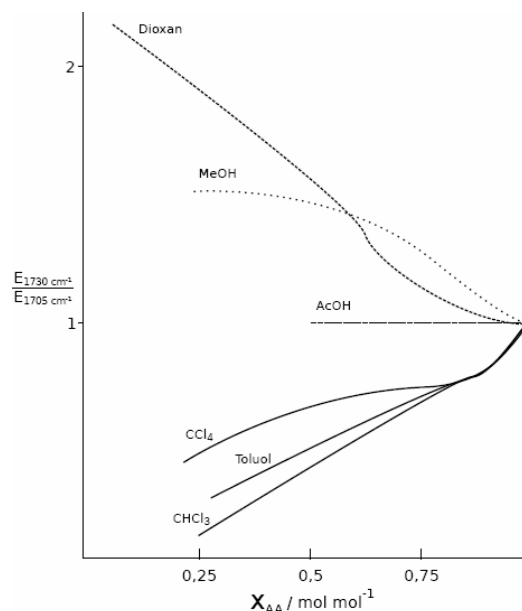


Abb. 3-15 Verhältnis von linearem Assoziat zu zyklischem Carbonsäuredimer beim Zusatz unterschiedlicher Lösungsmittel nach [Lab-1977], [Kli-2010].

Kerber zeigte weiterhin durch kryoskopische Molmassenbestimmungen, dass die Dimerisierung von Acrylsäure entscheidend vom Lösungsmittel abhängt [Ker-1971]. Bei kryoskopischen Messungen fand er in Benzol ein scheinbares Molekulargewicht zwischen 138 und 143 g mol<sup>-1</sup>, in Dioxan hingegen zwischen 69 und 76 g mol<sup>-1</sup>. Es ist zu beachten, dass Kerber bei Konzentrationen zwischen 0,02 und 0,35 mol L<sup>-1</sup> arbeitete, was einem Stoffmengenanteil von  $x(\text{AA}) = 0,03 \text{ mol mol}^{-1}$  bzgl. Dioxan entspricht. Die gefundenen Molekulargewichte deuten darauf hin, dass Acrylsäure auch in Lösung nicht in großen, voluminösen Assoziaten vorliegt.

Reeves und Schneider beschäftigte 1958 die Assoziatstruktur von Essigsäure. Sie untersuchten die chemische Verschiebung des OH-Resonanzsignals im NMR, in Abhängigkeit des Verdünnungsgrads mit den "nicht-interagierenden" (keine Wasserstoffbrückenbindungen) Lösemitteln Cyclohexan, Tetrachlormethan, Propylbromid und 1,1-Dichloroethan.

Sie betrachteten die chemische Verschiebung eines OH-Signals als Maß für die Stärke der entsprechenden Wasserstoffbrückenbindung: Je weiter Tieffeld verschoben, desto stärker die Wasserstoffbrückenbindung [Ree-1958]. Es wurde eine Verschiebung des OH-Signals nach Tieffeld beobachtet. Daraus schlossen sie, dass in konzentrierten Carbonsäuren assoziierte Strukturen vorliegen, in denen die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen im Mittel schwächer sind als im

Carbonsäuredimer. Je stärker die Verdünnung mit unpolaren Lösemitteln, desto eher würde das Dimer bevorzugt, was eine Verschiebung des Signals nach Tieffeld mit sich brächte. Nur in sehr stark verdünnten Lösungen fanden sie Hinweise auf eine Rückverschiebung nach Hochfeld, was sie mit dem Vorliegen monomerer Essigsäure erklärten. In den durchgeführten Arbeiten konnten durch Extrapolation ermittelte chemische Verschiebungen für das OH-Signal der reinen monomeren Säure in den verschiedenen Lösemitteln angegeben werden [Kli-2010].

### 3.5.2. Viskositätsuntersuchungen

Bei der Zugabe von Wasser zu Acrylsäure kommt es aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen (H-Brücken) zu einem Anstieg der Viskosität. Diese erreicht bei 50 % (mol mol<sup>-1</sup>) ihr Maximum (= 20 % (g g<sup>-1</sup>)). Laborie führte in seinen Arbeiten Untersuchungen der Viskosität von Acrylsäure in unterschiedlichen Lösemitteln durch und konnte hieraus Annahmen über die intermolekulare Struktur von Acrylsäure ableiten.

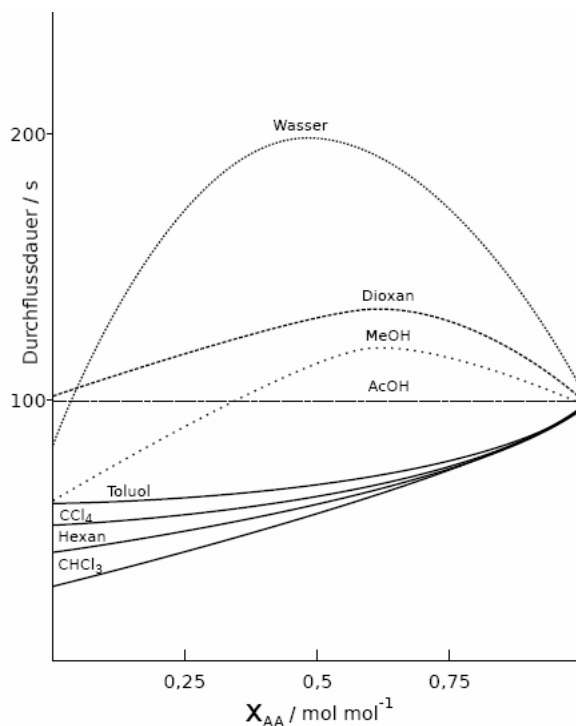


Abb. 3-16 Durchflusszeit im Viskosimeter in Abhängigkeit des Acrylsäureanteils in der Lösung nach [Lab-1997], [Kli-2010].

1. Reine Acrylsäure besitzt eine höhere Dichte und Viskosität als Wasser. Von Wasser ist bekannt, dass es eine dreidimensionale (polymere) Struktur besitzt. Hierbei lagern sich die einzelnen Wassermoleküle zu größeren Clustern zusammen. Die Carbonsäuredimere der Acrylsäure alleine sind nicht in der Lage eine Viskositätssteigerung zu erklären. Folglich müssen in Acrylsäure ebenfalls voluminöse Strukturen, wie z.B. lineare Assoziate vorliegen.

2. Bei Verdünnung mit polaren protischen und aprotischen Lösemitteln (Wasser, Methanol, Dioxan) kommt es in Acrylsäure zu einem Viskositätsanstieg, welcher ein Maximum durchläuft. Diese Lösemittel sind in der Lage mit Wasserstoffbrücken zu interagieren. Die hieraus resultierenden Assoziate müssen dem zu Folge voluminöser ausgebildet sein, als die Assoziate in reiner Acrylsäure. Voluminöse Aggregate entstehen durch dreidimensionale Vernetzung von Lösemittel und Acrylsäure über Wasserstoffbrückenwechselwirkungen.
3. Der Zusatz von unpolaren Lösemitteln (Toluol, Tetrachlormethan, Chloroform, n-Hexan) führt zu einer Verringerung der Viskosität. Dies kann nicht alleinig auf einen Verdünnungseffekt zurückgeführt werden. Unpolare Lösemittel scheinen die voluminösen intermolekularen Assoziate zu zerstören.
4. Bei der Zugabe von Essigsäure kommt es zu keiner Änderung der Viskosität. Essigsäure scheint in der Lage zu sein, den Platz mit einem Acrylsäuremolekül zu tauschen und sich in die intermolekulare Flüssigkeitsstruktur zu integrieren.

Basierend auf diesen Annahmen postulierte Laborie, gestützt von den in [Bat-1960] durchgeführten Untersuchungen, das Vorhandensein von linearen Acrylsäureassoziaten neben den bereits bekannten zyklischen Carbonsäuredimeren (analog zu Batuev, siehe Abb. 3-13).

Durch die Anlagerung von Lösemittelmolekülen an die lineare Struktur kommt es nach Laborie zur Ausbildung von Lösemittel – Monomer – Assoziaten. Hierbei wird die Struktur immer voluminöser. Die Lösemittelmoleküle sind weiterhin in der Lage Wechselwirkungen mit anderen Lösemittelmolekülen einzugehen. Durch Wasserstoffbrückenbindungen und sterische Effekte kommt es zu einer Versteifung des Komplexes. Es tritt eine Ausrichtung der Vinylfunktionen in Acrylsäure ein (Abb. 3-17).

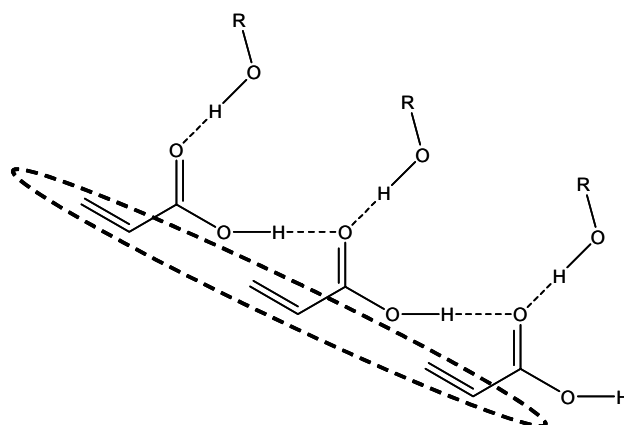


Abb. 3-17 Dreidimensionales Assoziat aus einem protischen Lösemittel und Acrylsäure mit Vorausrichtung der Vinylfunktionen nach [Lab-1977].

### 3.6. Einfluss von Wasser

#### 3.6.1. Löslichkeit von Sauerstoff

Die Löslichkeit des Stabilisators Sauerstoff kann für Acrylsäure durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden. Die maximale Sauerstofflöslichkeit bei Normaldruck und einem Partialdruck von 0,21 bar Sauerstoff im Sättigungsgas beträgt nach Fried, 56 ppm (g g<sup>-1</sup>) [Fri-1994]. In [Sch-1999] wurde gefunden, dass die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff in Acrylsäure im Gegensatz zu der in Wasser vernachlässigbar gering ist. Für eine Temperatur von 25 °C kann die Löslichkeit von Sauerstoff in Acrylsäure aus Abb. 3-18 entnommen werden. Der mathematische Zusammenhang beschreibt eine Ursprungsgerade. Die Steigung der Geraden entspricht der Henrykonstante. Das Henry'sche Gesetz kann demnach wie folgt formuliert werden:

$$w(O_2) = H \cdot p(O_2) \quad \text{Gl. 3-13}$$

mit  $H = 267 \frac{\text{ppm (g g}^{-1}\text{)}}{\text{bar}}$

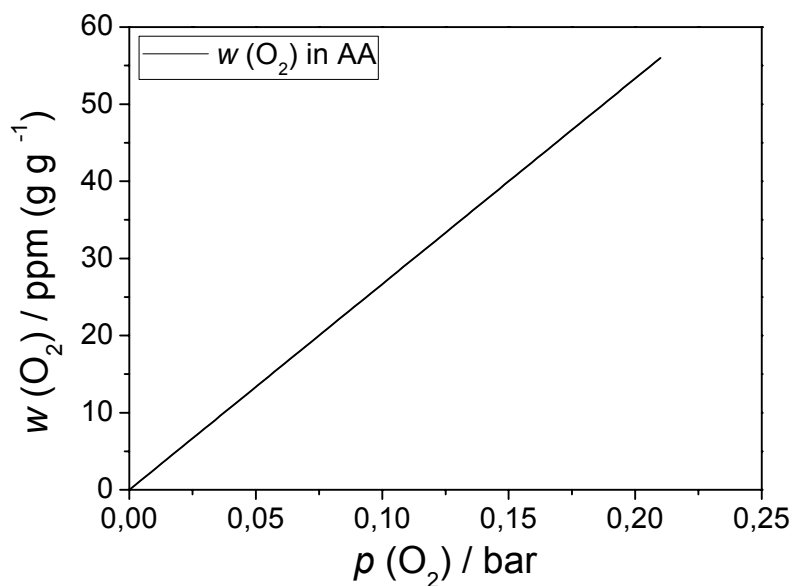


Abb. 3-18 Gelöster Sauerstoffgehalt in Acrylsäure als Funktion des Partialdruckes an Sauerstoff im Sättigungsgas bei 25 °C.

Schulze führte in ihren Arbeiten weiterhin Absolutmessungen von Sauerstoff in wässrigen, luftgesättigten Acrylsäuremischungen durch und konnte hierbei die von Fried angegebene maximale Sauerstofflöslichkeit bestätigen (Tab. 3-5) [Sch-1999]. Die Auftragung der Messwerte aus Tab. 3-5 (Abb. 3-19) liefert mittels linearer Regression eine Geradengleichung ( $R^2 = 0,9926$ ), mit welcher die Möglichkeit der Interpolation zwischen den beiden Extremwerten, Acrylsäure und Wasser besteht (Gl. 3-14):

$$w_{O_2}(x_{H_2O}) / \text{ppm (g g}^{-1}) = -47,4 \cdot x_{H_2O} + 54,5.$$

Gl. 3-14

Die Sauerstofflöslichkeit nimmt mit steigender Wasserkonzentration ab. Hierbei stellt sich eine Mischlöslichkeit zwischen den beiden Extremen ein. Die Löslichkeit von Sauerstoff in reiner Acrylsäure ist nach [Sch-1998] kaum temperaturabhängig. Mit steigendem Wasseranteil nimmt die Temperaturabhängigkeit zwar geringfügig zu, unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit kann jedoch die Temperaturabhängigkeit im Bereich von 25...80 °C vernachlässigt werden [Sch-1998].

Tab. 3-5 Sauerstoffsättigungskonzentration von Acrylsäure in Abhängigkeit des Molenbruchs an Wasser, bei 25 °C [Sch-1999].

$x (H_2O)$	$w$ (Sättigung) / ppm (g g <sup>-1</sup> )
0,00	56,0
0,30	39,2
0,62	23,8
0,79	15,2
0,90	11,5
0,97	9,8
1,00	8,4

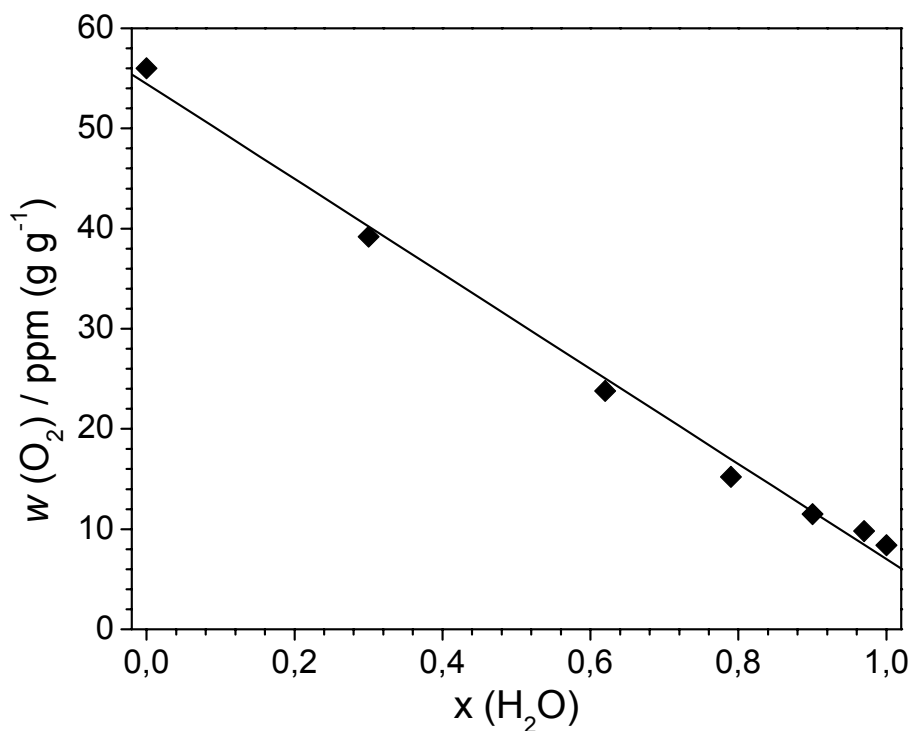


Abb. 3-19 Sauerstoffsättigungskonzentration von Acrylsäure in Abhängigkeit des Molenbruchs an Wasser, bei 25 °C.

### 3.6.2. Polymerisationsverhalten von Acrylsäure- / Wassermischungen

Polyacrylsäure ist in ihrem Monomer unlöslich. Dies ändert sich jedoch sobald AA mit Wasser verdünnt wird. Oberhalb von 5 % (g g<sup>-1</sup>) Wasser geht das Polymer in Lösung. Eine einsetzende Polymerisation ist so nun nicht mehr durch eine beginnende Trübung zu erkennen. Um den genauen Zeitpunkt der Polymerisation detektieren zu können, kann hier die Änderung der Viskosität oder des Brechungsindex überwacht werden. Von Laborie wurde gefunden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit von Acrylsäure mit steigendem Wassergehalt zunimmt und ein Maximum durchläuft (Abb. 3-20).

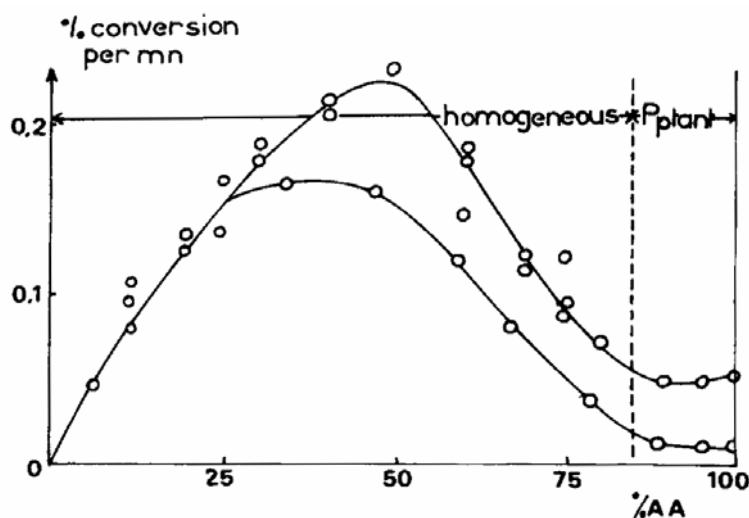


Abb. 3-20 Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Acrylsäure in der stationären (a) und der Initiierungsphase (b) in Abhängigkeit des Acrylsäureanteil in % (mol mol<sup>-1</sup>) [Lab-1977].

Die Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit wird von Laborie auf den sog. Matrixeffekt zurückgeführt (Abb. 3-21). Hierbei lagern sich lineare Acrylsäureassoziate an das gebildete Polymer an. Es kommt über Wasserstoffbrücken zu einer Fixierung des Monomers am Polymer. Die Vinylfunktionen von Acrylsäure ordnen sich so vorsortiert an.

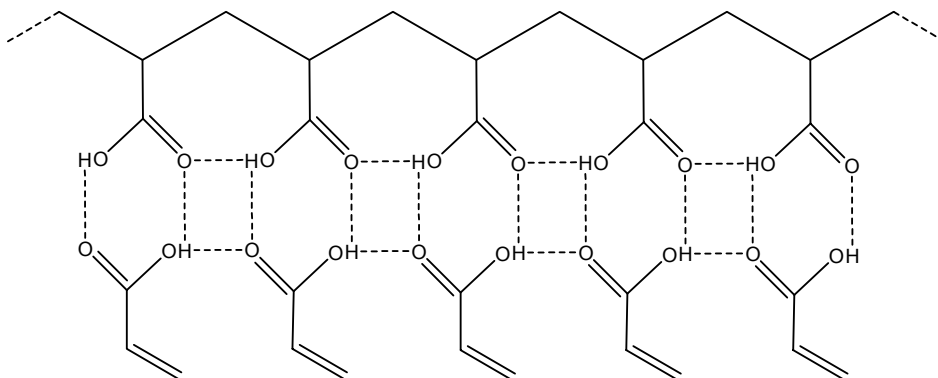


Abb. 3-21 Matrixeffekt von Polyacrylsäure und daraus resultierende Vororientierung der monomeren Acrylsäure nach [Lab-1977].



---

Durch die Fixierung und Vorsortierung ist eine Polymerisation nach [Lab-1977] begünstigt. Kommt es zu einem radikalischen Angriff an einem in der Kette befindlichen Molekül, so kann die Polymerisation entlang der Kette schneller erfolgen. Die Weitergabe der radikalischen Eigenschaft erfolgt quasi wie das Schließen eines „Reißverschlusses“. Aufgrund der Viskositätszunahme und des Matrixeffektes (Abb. 3-16, Abb. 3-21) kann die frei werdende Reaktionswärme weniger gut abgeführt werden. Aufgrund des damit verbundenen Temperaturanstiegs kommt es zu einer Beschleunigung der Reaktion.

Bei der Verdünnung mit Wasser tritt nicht nur eine Vorsortierung der Monomereinheiten auf, sondern es kommt im Falle von Acrylsäure zu einer Erhöhung des Dissoziationsgrades. Lacik *et al.* konnten zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstanten der freien radikalischen Polymerisation bei einem Ionisierungsgrad von 1, ein Minimum besitzen. Zwischen pH 6 und 7 liegt Acrylsäure voll dissoziiert vor [Lac-2004]. Lacik *et al.* führten dies auf die Abstoßung der einzelnen Acrylatanionen untereinander zurück. Durch die Abstoßung nehmen die Acrylatanionen den maximal möglichen Abstand zueinander ein und erschweren so die Weitergabe der radikalischen Eigenschaft und so die Polymerisation.

Schulze führte Stabilitätsuntersuchungen von wässriger mit MeHQ stabilisierter und unstabiler Acrylsäure und Methacrylsäure in Glasampullen bei anfänglicher Luftsättigung durch [Sch-1999]. Im Falle von Acrylsäure konnte unabhängig von der Art der Stabilisierung ein Stabilitätsmaximum bei 5 % (g g<sup>-1</sup>) Wasser bestimmt werden. Bis zu diesem steigt die Stabilität an, um dann drastisch abzufallen. Bei hohen Verdünnungen konnte ein erneuter kleiner Anstieg der Stabilität gefunden werden, welcher auf einen Verdünnungseffekt schließen ließ. Für Methacrylsäure wurden keine Stabilitätsmaxima gefunden. Im Falle von MAA setzt der Verdünnungseffekt bereits früher ein (Abb. 3-22).

Aus dem Vergleich zwischen stabiler und unstabiler Acrylsäure (Abb. 3-23) folgte Schulze, dass der Stabilisator MeHQ anscheinend durch die Anwesenheit von Wasser inaktiviert wird, da ansonsten die annähernd gleichen Inhibierungsperioden nicht zu erklären wären. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die spezifischen Sauerstoffverbrauchsraten während der Inhibierungsperiode bei wässrigen Lösungen deutlich höher sind, als in reiner Acrylsäure.

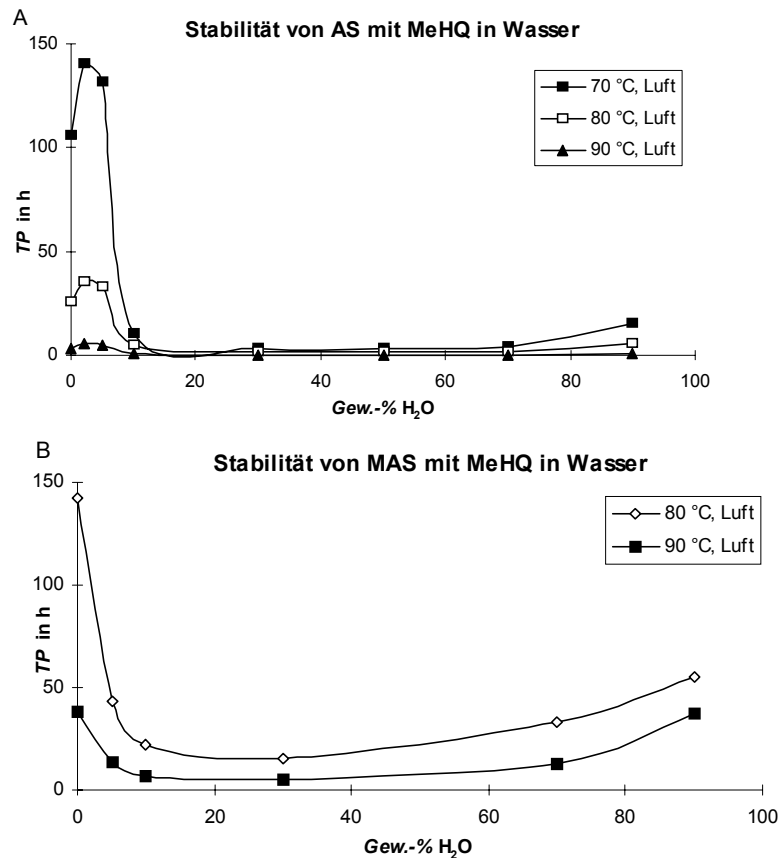


Abb. 3-22 Stabilität (TP = Inhibierungsperiode) von Acrylsäure (A) und Methacrylsäure (B) jeweils stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ im Monomeranteil bei Verdünnung mit Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [Sch-1999].

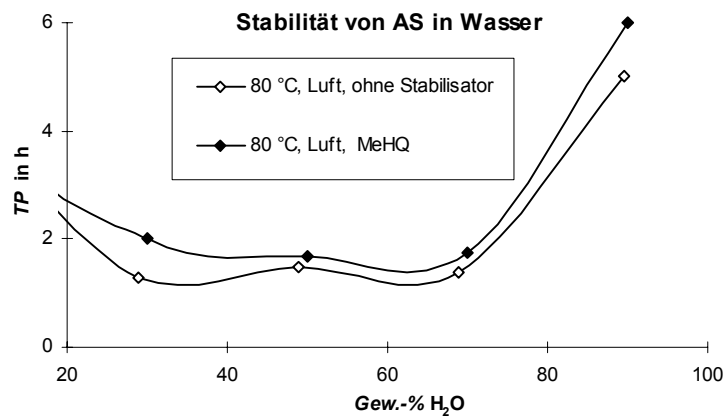


Abb. 3-23 Vergleich der Stabilitäten von unstabilisierter und mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ stabilisierter Acrylsäure bei 80 °C (TP = Inhibierungsperiode) [Sch-1999].

Eghbal konnte in seinen Arbeiten zeigen, dass die Stabilität von wässrigen Acrylsäuremischungen auch in besonderem Maße von der Wasserqualität abhängt. In Versuchen mit zwei unterschiedlichen VE - Wässern und zweifach destilliertem Wasser wurde gefunden, dass die Inhibierungsperioden bei Verwendung von bidest. Wasser am höchsten ist [Egh-2007].

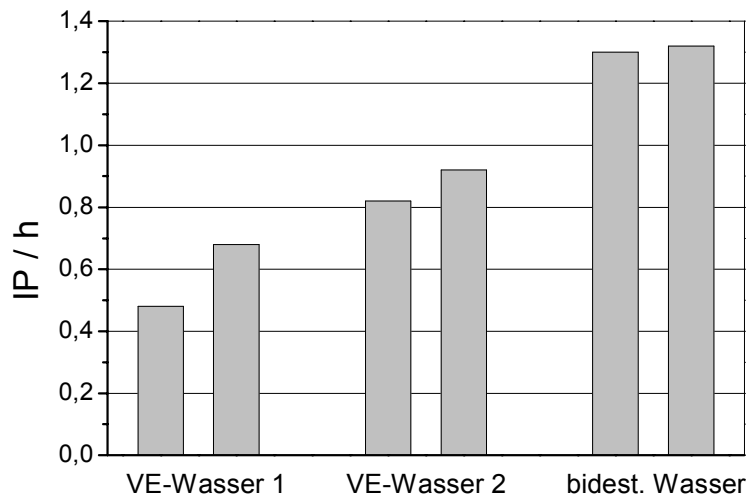


Abb. 3-24 Stabilität von Acrylsäure / Wassermischungen mit 80 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wasser unterschiedlicher Herkunft unter Luftüberlagerung bei 90 °C, mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im Acrylsäureanteil / Doppelbestimmung [Egh-2007].

Die Stabilitätsschwankungen sind auf das NebenkompONENTENSPEKTRUM im Wasser zurückzuführen. In [Bec-2002] wurde bereits gefunden, dass geringste Mengen an Metallionen einen drastischen Einfluss auf die Acrylsäurestabilität besitzen. Um Stabilitätsverluste auszuschließen sollte bei der Verwendung von wässrigen Acrylsäurelösungen immer mit hoch reinem Wasser gearbeitet werden. Eghbal konnte die bereits von Schulze gefundenen Stabilitätsmaxima bei 5 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wasser in MeHQ – stabilisierter Acrylsäure bei 80 °C und Luftüberlagerung bestätigen. Bei 90 °C fand er kein Stabilitätsmaximum. Bei Verwendung von Magerluft als Sättigungsgas konnte jedoch auch bei 90 °C ein „kleines“ Stabilitätsmaximum entdeckt werden. Der Einfluss der MeHQ – Konzentration in der wässrigen Lösung konnte weitestgehend vernachlässigt werden, da dieser Effekt vom wesentlich stärker ausgeprägten Wassereffekt überlagert wird.

Im Jahre 2008 untersuchte Brand den Sauerstoffverbrauch in wässriger Acrylsäure (0...20 % ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ ). Hierbei konnten mit Hilfe der kinetischen Annahmen aus Abschnitt 3.3.2 die Geschwindigkeitskonstanten des Sauerstoffverbrauchs bei 70 - 90 °C bestimmt werden. Aus dem kinetischen Zusammenhang heraus konnten die zu erwartenden Inhibierungsperioden extrapoliert werden.

Tab. 3-6 Geschwindigkeitskonstanten / ppm (g g<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> des Sauerstoffverbrauchs in Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, Luftsättigung, in Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur nach [Bra-2008].

$w(\text{H}_2\text{O}) / \% (\text{g g}^{-1})$	70 °C	80 °C	90 °C
0	---	1,47	9,21
5	---	1,8	4,47
10	---	2,3	9,27
20	2,3	9,96	---

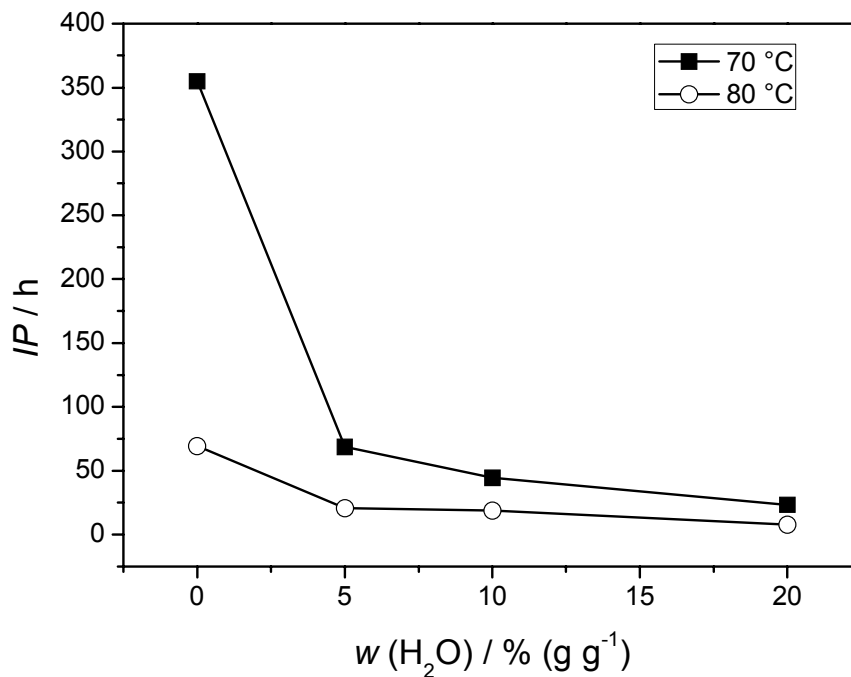


Abb. 3-25 Inhibierungsperiode von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, Luftsättigung, in Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur nach [Bra-2008].

Weiterhin wurden von Brand Stabilitätsmessungen von wässriger Acrylsäure in Glasampullen durchgeführt (Abb. 3-25). Hierbei konnten im Vergleich zu [Sch-1999] keine Stabilitätsmaxima gefunden werden. Deutlich zu erkennen ist der stark ausgeprägte Abfall der *IP* beim Zusatz bereits geringster Mengen an Wasser.

### 3.7. Inhibitoren

#### 3.7.1. Allgemeiner Wirkmechanismus von Inhibitoren

Vinylische Verbindungen sind im Allgemeinen sehr reaktive Substanzen und neigen zur spontanen Polymerisation. Praktisch alle technisch verwendeten Monomere enthalten Inhibitoren, da sie ohne diese nicht produziert und gelagert werden können [Eli-1990]. Durch den Zusatz von Inhibitoren ist es möglich die spontane radikalische Polymerisation zu verhindern. Dies kann im Regelfall so lange gewährleistet werden, solange genügend Inhibitor im Monomer gelöst ist. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen echten Inhibitoren, welche die spontane Polymerisation komplett unterdrücken und Retardern (Verzögerer), welche die spontane Polymerisation nur verlangsamen (Abb. 3-26).

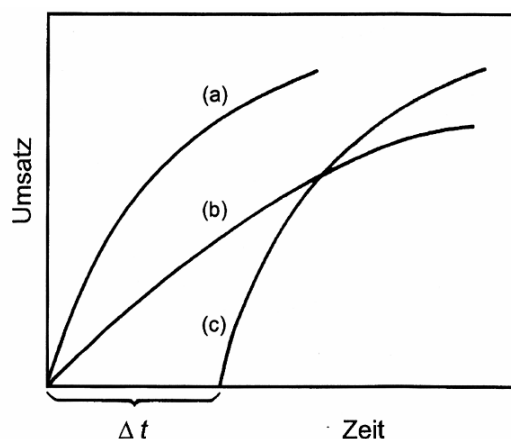


Abb. 3-26 Einfluss unterschiedlicher Additive auf die radikalische Polymerisation: (a) ohne Zusatz, (b) mit Retarder, (c) mit Inhibitor.  $\Delta t$  entspricht der Inhibierungsperiode [Tie-2005].

Inhibitoren verlängern die Inhibierungsperiode (*IP*), jedoch hemmen sie nicht die Polymerisationsgeschwindigkeit [Sch-1999]. Nach Verbrauch des Inhibitors setzt die Polymerisation mit voller Geschwindigkeit ein. Die Inhibierungsperiode ist im Idealfall direkt proportional der eingesetzten Inhibitorkonzentration. Retarder senken die Polymerisationsgeschwindigkeit herab, wobei diese die *IP* nicht beeinflussen. Als Retarder wirken beispielsweise Kettenüberträger, die weniger reaktive Radikale bilden. Neben der Polymerisationsgeschwindigkeit wird hier auch der Polymerisationsgrad gesenkt [Tie-2005].

Inhibitoren (Stabilisatoren) reagieren in der Regel direkt mit einem Alkylradikal unter Ausbildung eines stabilen, reaktionsträgen Stabilisatorradikals. Dies geschieht nach unterschiedlichen Mechanismen:

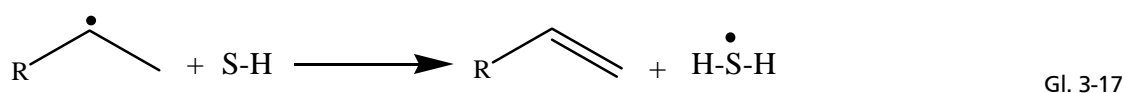
1. Transfer eines Wasserstoffatoms vom Stabilisator (S-H) auf das Radikal:



2. Addition des Stabilisators (S-H) an das Radikal:



3.) Wasserstoffabstraktion durch den Stabilisator (S-H):



Im Allgemeinen reagieren phenolische Stabilisatoren nach Mechanismus 1, wohingegen Mechanismus 2 von chinoiden Stabilisatoren bevorzugt wird. In allen drei Fällen entstehen Radikale, deren Reaktivität nicht mehr ausreicht um das Kettenwachstum fortzusetzen.

Die Wahl des geeigneten Stabilisators hängt von den zu erwartenden Randbedingungen wie z. B. Temperatur, Stabilisierungsdauer und Weiterverarbeitung des Monomers ab. So unterscheidet man Stabilisatoren die bevorzugt während der Produktion eingesetzt werden (Bspl. Phenothiazin) sog. Prozessstabilisatoren und Stabilisatoren, welche dem Monomeren für die Lagerung und den Transport zugesetzt werden (Lager- und Transportstabilisatoren). Ziel ist es, durch die Wahl des geeigneten Stabilisators den Sicherheitsaspekt der Inhibierung der spontanen Polymerisation zu erfüllen, jedoch die Weiterverarbeitung der Monomere bei der absichtlichen Polymerisation nicht zu behindern. So muss es möglich sein, Stabilisatoren im Monomer zu inaktivieren oder sie zumindest für einen kurzen Zeitraum auch gefahrlos entfernen zu können. Die Toxizität eines Stabilisators spielt eine ebenso wichtige Rolle, da der Stabilisator selbst oder eventuelle Abbauprodukte durch physikalische oder chemische Einflüsse aus dem späteren Endprodukt (Kunststoff) ausgetragen werden können. Weiterhin neigen einige Stabilisatoren und deren Abbauprodukte zur Verfärbung des späteren Endproduktes, was unerwünscht ist.

Allylische Monomere wie Allylchlorid, Propen, Isobuten oder Vinylether polymerisieren nur äußerst langsam und mit geringem Polymerisationsgrad. Die Ursache hierfür liegt in der Ausbildung eines relativ reaktionsträgen Allylradikals, welches stark resonanzstabilisiert ist. Bei einer Polymerisation würde diese Resonanzstabilisierung verloren gehen, was energetisch ungünstig wäre. Man spricht hier von einer Autoinhibierung [Tie-2005].

### 3.7.2. Der Prozessstabilisator PTZ

Im Falle der Stabilisierung von Acrylsäure hat sich Phenothiazin (PTZ) als Stabilisator während der Produktion und speziell bei der thermischen Aufarbeitung von Acrylsäure bewährt. Phenothiazin wurde erstmalig 1883 von A. Bernthsen synthetisiert. Neben der Eigenschaft als Radikalfänger besitzen besonders die Derivate von Phenothiazin therapeutische Eigenschaften. Ein Beispiel ist die Verwendung als Histamin – Rezeptorantagonisten, welche die Wirkung des körpereigenen Botenstoffs Histamin abschwächen oder aufheben, indem sie Rezeptoren blockieren. Sie werden z. B. zur Behandlung von Allergien verwendet [Tau-2005].

Direkt aus der Acrylsäuredestillation stammende Rohacrylsäure (CAA) ist mit PTZ stabilisiert und wird meist direkt nach der Produktion zu Acrylaten weiter verestert. Hierbei stört das PTZ nicht weiter, da Acrylsäure auch während der Veresterung stabilisiert werden muss. Die Entfernung des PTZs erfolgt bei der destillativen Aufarbeitung der Acrylate. Phenothiazin ist sehr temperaturstabil und eignet sich deshalb besonders für den Einsatz während der Produktion, da hier AA besonders hohen Belastungen ausgesetzt ist.

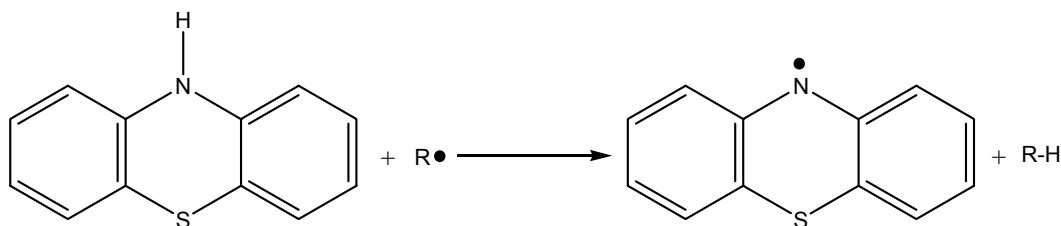


Abb. 3-27 Phenothiazin als Radikalfänger.

Phenothiazin ist in der Lage, direkt mit Alkylradikalen zu reagieren. Hierbei wird der am Stickstoff gebundene Wasserstoff vom Alkylradikal abstrahiert. Das entstehende PTZ – Radikal ist über die beiden aromatischen Ringe sehr gut resonanzstabilisiert und somit stabil. Die Abstraktion des Wasserstoffs ist schneller als die Anlagerung von molekular gelöstem Sauerstoff, so dass es in PTZ stabilisierter AA nicht zur Ausbildung von Monomer – Sauerstoff – Mischpolymeren kommt. PTZ gilt in der Literatur als anaerober Stabilisator und ist somit nicht auf die Anwesenheit von molekular gelöstem Sauerstoff angewiesen. Die Gegenwart von Sauerstoff führt zur Oxidation von PTZ und so zu einem zusätzlichen Stabilisatorverbrauch [Lev-1985].

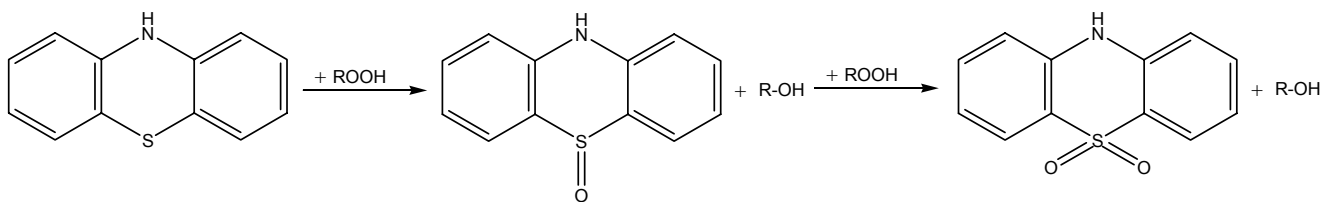


Abb. 3-28 Oxidation von PTZ durch Hydroperoxyde.

Obwohl PTZ in der Literatur als anaerober Stabilisator beschrieben wird, konnte Nicholson 1991 in Experimenten an Methacrylsäure zeigen, dass es eine optimale Sauerstoffkonzentration und so einen optimalen Arbeitspunkt bei der PTZ – Stabilisierung gibt (Abb. 3-29).

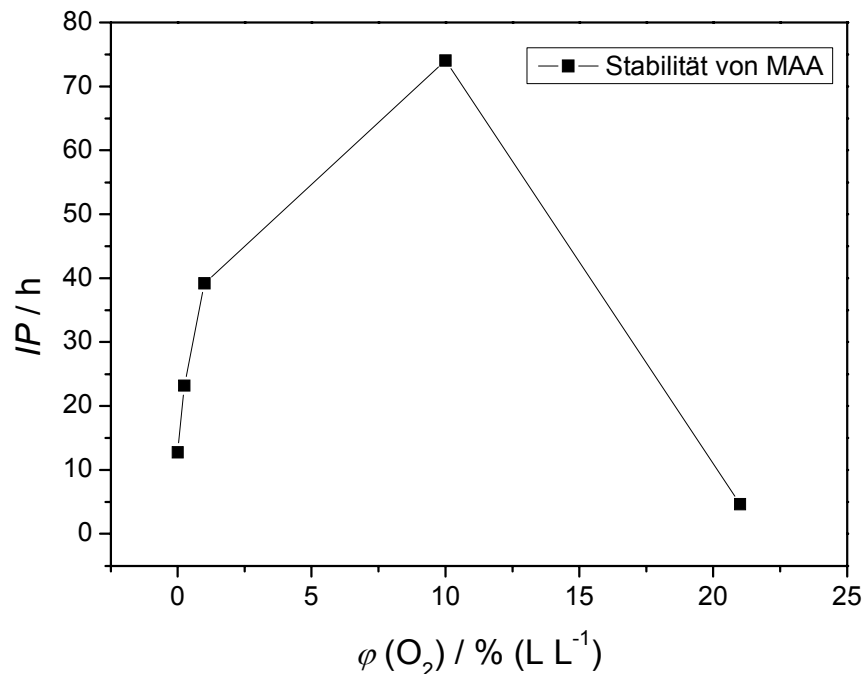


Abb. 3-29 Inhibierungsperiode von Methacrylsäure, stabilisiert mit 20 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) Phenothiazin bei 110 °C und kontinuierlicher Sauerstoffzufuhr in Abhängigkeit des Volumenanteils an Sauerstoff im Sättigungsgas nach [Nic-1991].

Da der Sauerstoffgehalt im Sättigungsgas von Nicholson nur Stichpunktartig variiert wurde, kann das eigentliche Stabilitätsmaximum nicht genau lokalisiert werden. Durch Anpassung der Messwerte von Nicholson mittels einer Gaußfunktion, kann das Stabilitätsmaximum im vorliegenden Fall auf 5,9 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  im Sättigungsgas bestimmt werden. Dies entspricht nach dem Henry'schen Gesetz einer gelösten Sauerstoffkonzentration von 17,4 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) (Abb. 3-30).



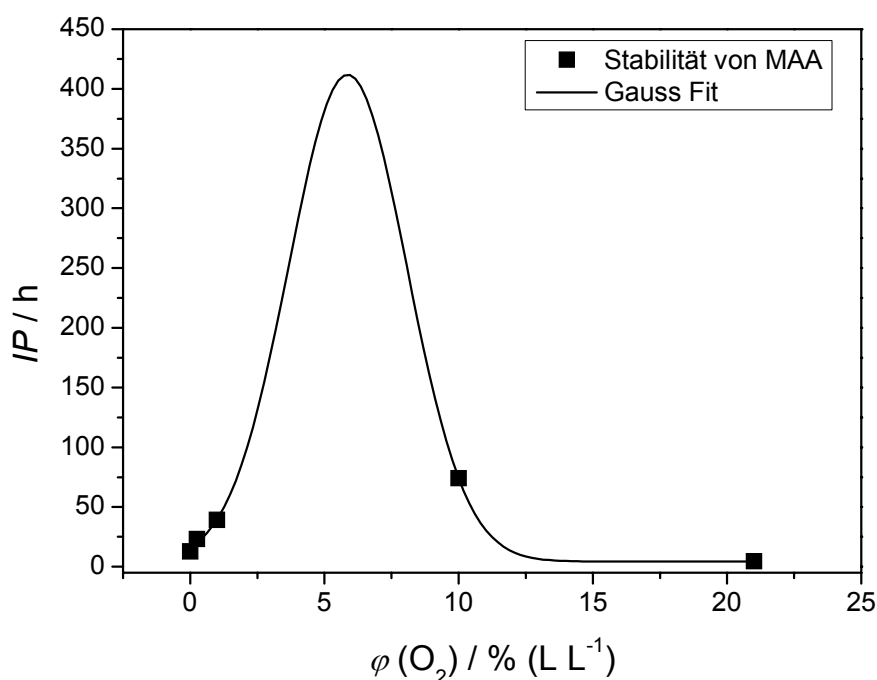


Abb. 3-30 Anpassung der Inhibierungsperioden von Methacrylsäure, stabilisiert mit 20 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) Phenothiazin bei 110 °C und kontinuierlicher Sauerstoffzufuhr (Abb. 3-29) mittels einer Gaussfunktion.

### 3.7.3. Der Lager- und Transportstabilisator MeHQ

Für reine Acrylsäure (GAA) wird das Stabilisatorsystem Hydrochinonmonomethylether (MeHQ, p-Methoxyphenol) / Sauerstoff verwendet. MeHQ besitzt im Gegensatz zu PTZ keine färbenden Eigenschaften und wirkt so im Endprodukt nicht weiter störend. Weiterhin ist durch Strippen mit Stickstoff die Entfernung des Stabilisators Sauerstoff sehr einfach möglich. So ist die Möglichkeit der schonenden Polymerisation gegeben. GAA kommt in der Regel mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ stabilisiert in den Handel. Die Lagerung und der Transport erfolgen bei Temperaturen von 15...25 °C. Unterhalb von 15 °C kommt es zur Kristallisation von Acrylsäure, wobei sich das MeHQ in der Flüssigphase anreichert. Beim erneuten auftauen liegt dann (besonders am Rand des Gebindes) unstabilisierte Acrylsäure vor, welche besonders zur Polymerisation neigt und ein Sicherheitsrisiko darstellt. Das Gefrieren von Acrylsäure sollte deshalb verhindert werden [Lev-1987]. Über 25 °C kommt es zu einer signifikanten Diacrylsäurebildung. Die Temperaturgrenzen für Lagerung und Transport müssen deshalb unbedingt eingehalten werden.

Der eigentliche Stabilisator im System ist molekular gelöster Sauerstoff. MeHQ an sich ist nicht in der Lage direkt mit Alkylradikalen zu reagieren. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von MeHQ mit Alkylradikalen beträgt nach [Gla-1974],  $k_{\text{MeHQ}} = 10 \dots 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die Reaktion mit molekular gelöstem Sauerstoff ist bevorzugt.

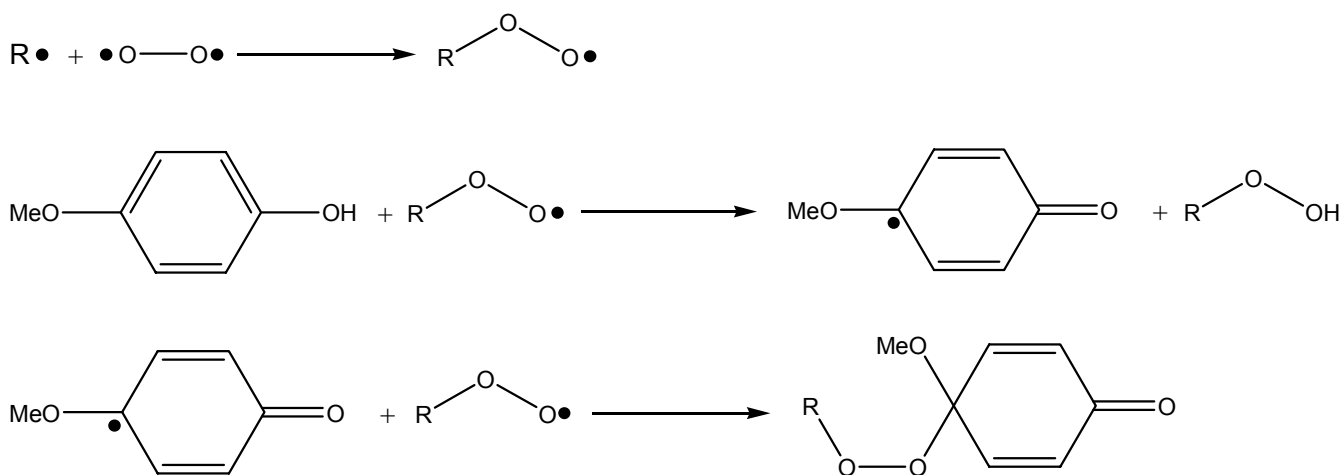


Abb. 3-31 Mechanismus der MeHQ- / Sauerstoff-Interaktion nach [Kur-1980].

Die Alkylradikale welche vom Sauerstoff in reaktionsträge Peroxyradikale überführt wurden, werden vom MeHQ nach dem von Kurland vorgeschlagenen Mechanismus abgefangen (Abb. 3-31). Zunächst erfolgt eine Wasserstoffübertragung der Hydroxylgruppe des Stabilisators auf das Peroxyradikal ( $k_{MeHQ-H} = 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [Gla-1974]. Das gebildete MeHQ – Radikal wird durch ausbilden der chinoiden Grenzstruktur mesomeriestabilisiert und kann in einer Folgereaktion ein weiteres Peroxyradikal in para-Stellung mit ( $k_{MeHQ-O} = 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Gla-1974]) addieren [Sch-1999]. MeHQ ist nach diesem Mechanismus in der Lage zwei Alkylradikale abzufangen, solange diese zuvor in Peroxyradikale überführt wurden. Die Anwesenheit von MeHQ im Sabilisatorsystem steigert die inhibierende Wirkung von Sauerstoff. Gegenüber Hydrochinon zeichnet sich MeHQ durch seine geringere Flüchtigkeit aus dem Monomeren aus.

Becker konnte in experimentellen Arbeiten nachweisen, dass die tatsächliche Sauerstoffverbrauchsrate im System Sauerstoff / MeHQ bei 6:1 ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) liegt. Somit durchlaufen die Peroxyradikale im Mittel zwei Copolymerisationsschritte mit freiem Monomer, bevor diese von MeHQ abgefangen werden (Abb. 3-32). Durch die weitestgehende Verhinderung der Monomer – Sauerstoff – Mischpolymerbildung kann die Dauer der Inhibierungsperiode deutlich gesteigert werden, da die Sauerstoffkonzentration während der *IP* auf einem höheren Level gehalten werden kann.

Levy konnte im Gegensatz zu PTZ keine weiteren Nebenreaktionen von MeHQ in Anwesenheit von Sauerstoff feststellen [Lev-1985]. Nicholson fand jedoch auch bei einer MeHQ – Stabilisierung, dass nicht die höchste gelöste Sauerstoffkonzentration zur höchsten Stabilität führt [Nic-1991]. Becker fand später drei Abbauprodukte des MeHQs, welche auf einen thermischen und oxidativen Abbau schließen lassen [Bec-2006b].

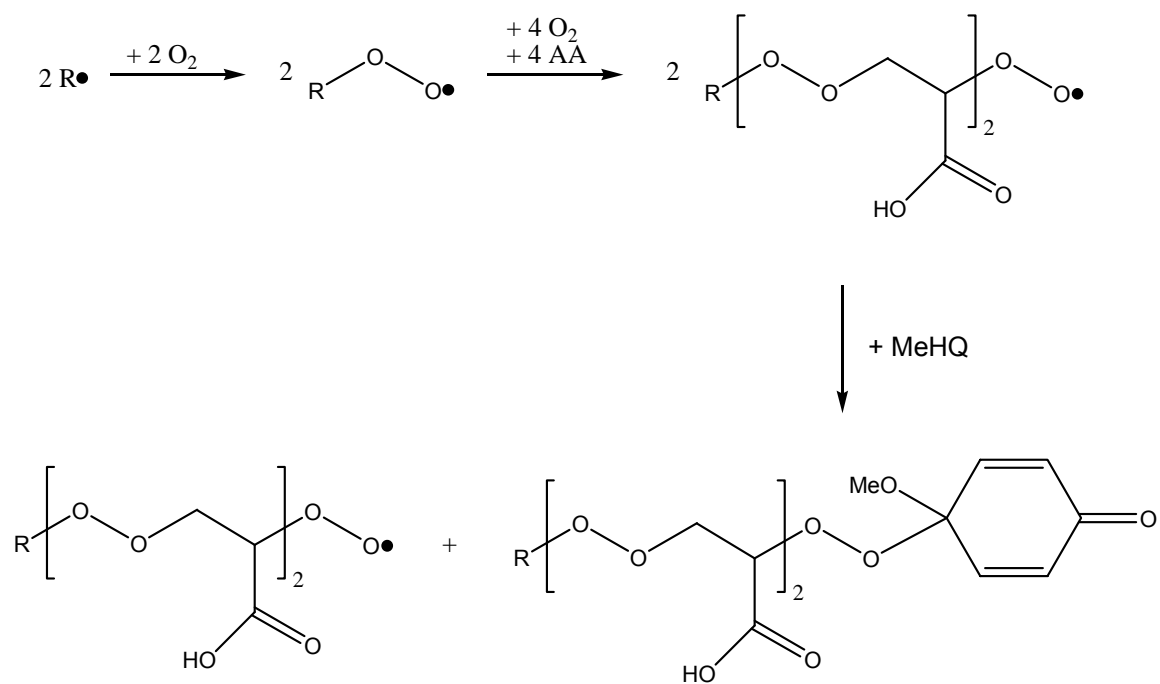


Abb. 3-32 Sauerstoff- und MeHQ – Verbrauch bei der Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure [Bec-2006b].

---

## 4. Experimenteller Teil

---

### 4.1. Strategie

Der Einfluss von Wasser auf die spontane Polymerisation von Acrylsäure basiert auf einem komplexen Zusammenspiel aus den unterschiedlichsten Einflüssen. So kommt es u.a. beim Zusatz von Wasser zu einer Absenkung der gelösten Stabilisatorkonzentrationen und zur Ausbildung unterschiedlicher intermolekularer Strukturen, welche die Reaktivität beeinflussen. Die Absenkung der Stabilisatorkonzentration beruht zum einen auf einem Verdünnungseffekt (MeHQ-Abnahme), zum anderen auf der Abnahme der Löslichkeit von Sauerstoff im Mischsystem (Sauerstoff-Abnahme). Hierzu kommt weiterhin die Bildung von Diacrylsäure, welche sich besonders bei langen Inhibierungsperioden vermehrt bildet und nicht nur die Qualität von Acrylsäure beeinträchtigt, sondern auch das Polymerisationsverhalten von Acrylsäure beeinflusst. So wird bereits in [Sch-1999], [Bec-2003] und [Bra-2008] ein positiv wirkender, stabilisierender Effekt von Diacrylsäure diskutiert. Der eigentliche destabilisierende Wassereffekt wurde in der Literatur bisher immer der intermolekularen Strukturänderung von Acrylsäure beim Zusatz von polaren Lösemitteln zugeschrieben. Sich hierbei bildende lineare Acrylsäureassoziate und dreidimensionale Netzwerke sollen eine Polymerisation begünstigen.

Als Werkzeuge zur Diskriminierung der einzelnen Einflüsse während der Inhibierungsperiode dienen kinetische Untersuchungen, Stabilitätsmessungen und spektroskopische Untersuchungen der Assoziatstrukturen (Abb. 4-1).

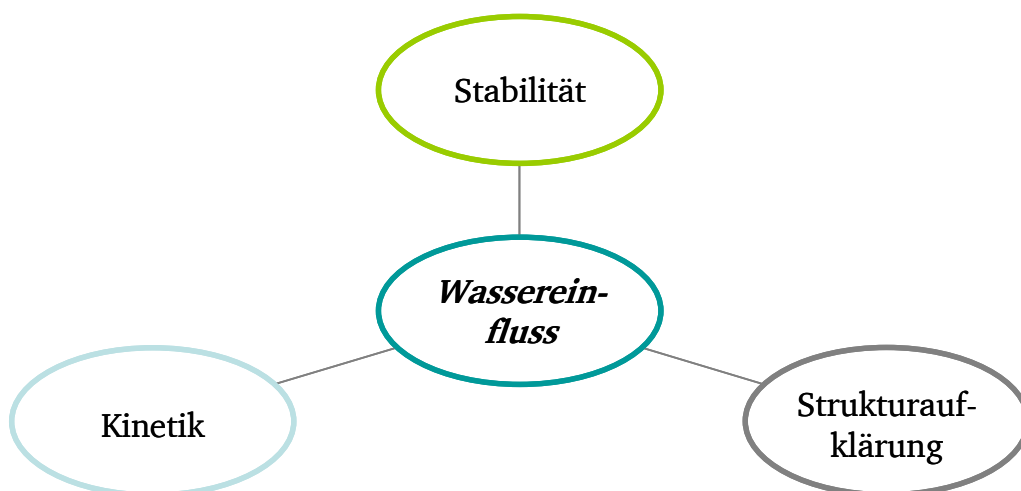


Abb. 4-1 Untersuchungen zur Bestimmung des Wassereinflusses auf das Polymerisationsverhalten von Acrylsäure.

---

Ziel ist die Qualifizierung und Quantifizierung des Einflusses von Wasser und Diacrylsäure auf das Polymerisationsverhalten von Acrylsäure. Als variable Größen dienen die Reaktionstemperatur, der gelöste Stabilisatorgehalt und die Wasserkonzentration im System.

Um unter realitätsnahen Bedingungen zu arbeiten, wird auf den Zusatz von Radikalkettenstartern gänzlich verzichtet. Die natürliche Radikalbildung erfolgt somit in allen Versuchen nur durch gelöste Verunreinigungen, Höhenstrahlung und thermische Initiierung. Die Acrylsäurestabilität ist Chargenabhängig. Dies ist auf produktionsbedingte Verunreinigungen zurückzuführen. Aus diesem Grund wird für die einzelnen Untersuchungen immer Acrylsäure aus einer Charge verwendet. Innerhalb dieser Charge können quantitative Aussagen über Änderungen in der Kinetik oder der Stabilität getroffen werden. Der Vergleich von einzelnen Chargen untereinander lässt nur qualitative Schlussfolgerungen zu.

## 4.2. Stabilisator- und Sauerstoffverbrauchskinetik

### 4.2.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Die Bestimmung der Sauerstoffverbrauchskinetik erfolgt in einer modifizierten Version der aus [Sch-1999, Bec-2003] bekannten Versuchsanordnung (Abb. 4-2).

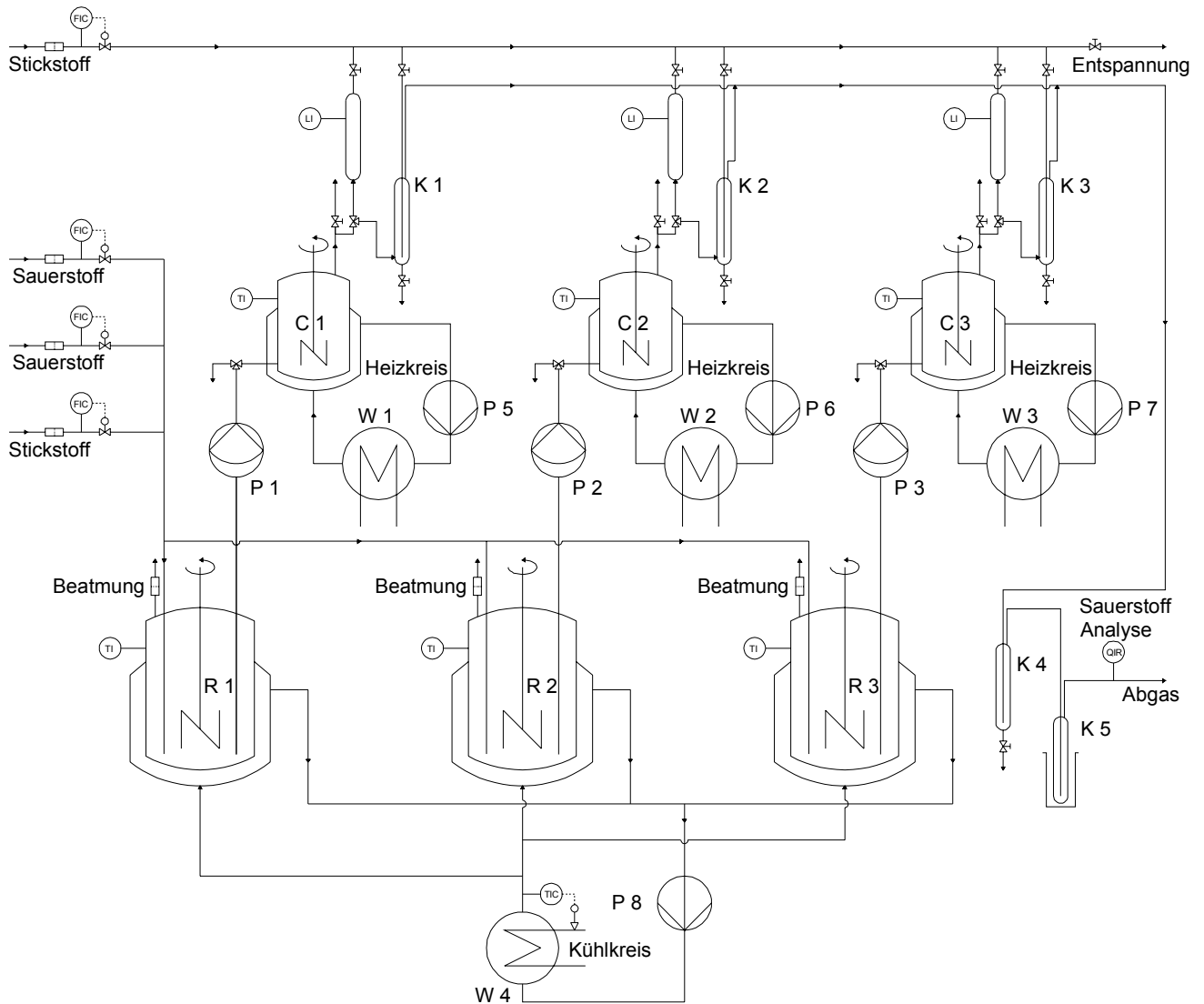


Abb. 4-2 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Stabilisator- und Sauerstoffverbrauchskinetik.

Die Apparatur besteht aus drei voneinander getrennten Reaktorstraßen, jede bestehend aus einem Vorratsbehälter ( $V = 1\text{ L}$ ) welcher zugleich als Sättiger dient, einer Teflon Membranpumpe, einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel und einem mit Inertgas gespülten Probenahmesystem mit Stripper (K 1-3). Der Abgasstrom kann mittels einer Clark-Zelle (AERO<sub>2</sub>-MAT, Fa. Syland Scientific) auf seinen Sauerstoffgehalt hin analysiert werden.

---

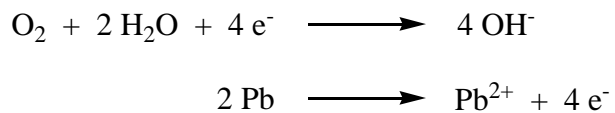
Das zu untersuchende Monomer wird in den Vorratsbehältern (R 1-3) vorgelegt und mit einem definierten Gasgemisch aus Stickstoff und Sauerstoff gesättigt. Aufgrund der Erweiterung auf drei Vorratsgefäße gegenüber [Sch-1999, Bec-2003] ist die Untersuchung von drei unterschiedlichen Monomeren parallel möglich. Die Variation des Partialdruckes an Sauerstoff im Sättigungsgas erlaubt die Einstellung einer genau definierten gelösten Sauerstoffmenge (Henry'sches Gesetz) im Monomer. Der Sättigungsgasstrom wird mittels der Massflow Controller FC 2 – FC 4 definiert. Hierbei liefert FC 2 den Trägergasstrom an Stickstoff, über FC 3 und FC 4 wird Sauerstoff beigemischt. Um sowohl hohe als auch niedrige Sauerstoffkonzentrationen im Sättigungsgas ohne zu großen Fehler definieren zu können, werden MFCs mit unterschiedlichen Maximaldurchflüssen verwendet (FC 3 – 100 mL min.<sup>-1</sup> (STP), FC 4 – 20 mL min.<sup>-1</sup> (STP)). Die Vorratsbehälter werden mittels eines Kryostaten (W 4) auf 20 °C temperiert, um Variationen in der Gaslöslichkeit auszuschließen. Mittels der Teflon-Membranpumpen (P 1-3) werden die kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit Monomer versorgt. Bei Kenntnis des Reaktorvolumens und des Volumenstroms der Membranpumpen ist es möglich die Verweilzeit im CSTR zu variieren. Die CSTRs (C 1-3) werden mittels separater Thermostate (W 1-3) auf die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Hier findet die eigentliche Stabilisatorverbrauchsreaktion statt (Sauerstoff, MeHQ). Das Probenahmesystem wird während des gesamten Versuches mit Inertgas gespült, so dass kein Luftsauerstoff ins System eindringen kann. Im stationären Zustand der Rührkessel kann eine Probe (3 bzw. 5 mL) unter Luftabschluss entnommen werden. Im Anschluss wird der restliche gelöste Sauerstoff im jeweiligen Stripper durch einen definierten Stickstoffstrom von 670 mL min.<sup>-1</sup> (STP) über FC 1 gestrippt. Um evtl. mitgerissene Säuredämpfe zu neutralisieren wird der Gasstrom durch einen Natronlaugewäscher (K 4) geleitet. Die Sauerstoffanalytik des Gasstroms erfolgt nun in der Gasphase mittels einer Clark-Zelle. Um die Clark-Zelle vor etwaigen Flüssigkeitsbestandteilen zu schützen ist der Clark-Zelle eine Kühlfalle (K 5) vorgeschaltet, in welcher verdampfte Flüssigkeit bei 0 °C auskondensiert wird. Die ausgestrippte Probe kann im Anschluss auf ihren MeHQ- und DiAA-Gehalt mittels HPLC analysiert werden. Um reproduzierbare Messergebnisse erzielen zu können, ist die strikte Einhaltung von einheitlichen Randbedingungen unerlässlich:

- Eine Probennahme darf nur an einer Straße durchgeführt werden (keine parallele Probennahme), damit ein konstanter Inertgasstrom zur Strippung gewährleistet werden kann. Abweichende Strippvolumenströme führen zu unterschiedlichen Peakformen und so zu einer fehlerhaften Integration.
- Konstante Probenvolumina von 5 mL bzw. 3 mL. Bei hohen Verweilzeiten ist der Fördervolumenstrom der Membranpumpen so gering, dass die Probennahme von 5 mL zu zeitaufwendig ist.
- Definierter Stabilisatorgehalt der eingesetzten Monomere (Sauerstoff, MeHQ).

#### 4.2.2. Sauerstoffanalytik

Die Analytik von Sauerstoff im Gasstrom erfolgt mittels einer Clark-Zelle (amperometrische Messung). Die Zelle besteht aus einem Elektrodenpaar, welches von einer externen Spannungsquelle polarisiert wird. Die Kathode besteht aus Silber, die Anode aus Blei. Die Elektroden sind in einen wässrigen Elektrolyten (1 N KOH-Lsg.) eingetaucht und vom zu analysierenden Medium (Strippgas) durch eine gasdurchlässige Membran (PTFE-Membran) getrennt. Aufgrund des Sauerstoffkonzentrationsgradienten innerhalb der Zelle (niedrig) und außerhalb (hoch), kommt es zur Diffusion durch die PTFE-Membran. An der Oberfläche der Kathode läuft die Reduktion von molekularem Sauerstoff zu Hydroxidionen ab. Gleichzeitig kommt es zur Oxidation der Bleianode.

Kathoden- und Anodenreaktion:



Aus diesen Reaktionen resultiert ein Stromfluss zwischen Kathode und Anode. Als Ausgangssignal der Clark-Zelle kann eine Stromstärke von 4 – 20 mA als Funktion der Zeit abgegriffen werden. Die Fläche unterhalb des so erhaltenen Signal - Zeitverlaufs ist direkt proportional der gelösten Sauerstoffkonzentration.

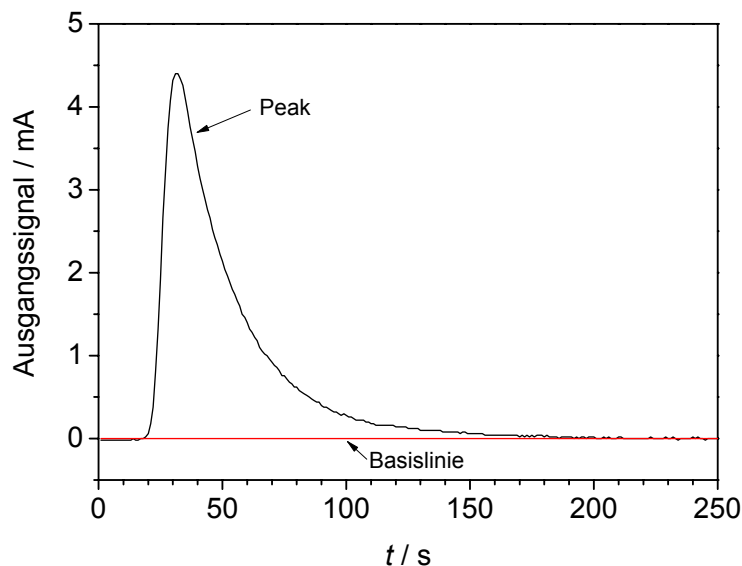


Abb. 4-3 Beispielhafter Signal - Zeitverlauf der Sauerstoffmessung [Opi-2009].



Die Integration des Peaks erfolgt mittels des Programms OriginPro® 7.0. Die Kalibrierung der Sauerstoffmessung erfolgt in drei Schritten:

- Einstellung der Obergrenze auf 100 % bei Umgebungsatmosphäre.
- Kalibrierung der Untergrenze 0 % Signal. → Ausgangssignal 4 mA.
- Kalibrierung mit bekanntem Sauerstoffgehalt (Acrylsäure, Luftsättigung = 56 ppm (g g<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>).

Die Untergrenze dient als Basislinie für die Integration der Peaks. Die Peakfläche ändert sich linear mit der Sauerstoffkonzentration in der Probe. Um eine richtige Kalibrierung gewährleisten zu können wird eine Probe mehrfach vermessen und aus den ermittelten Peakflächen ein Mittelwert gebildet.

#### 4.2.3. MeHQ-Analytik

Die Analytik des Stabilisators MeHQ erfolgt mittels HPLC. Die Übersicht des verwendeten HPLC-Systems ist in Tab. 4-1 dargestellt.

Tab. 4-1 Übersicht HPLC Analytik.

HPLC System	Beckmann System Gold <ul style="list-style-type: none"> <li>- Solvent Modul 125 (mit 2 Pumpen für Gradientenbetrieb)</li> <li>- Autosampler 507e</li> <li>- Detektor 168 (UV-Detektor)</li> <li>- Entgaser (Eigenbau)</li> <li>- Säulenofen (Eigenbau)</li> </ul>
Software	Beckman Coulter Karat 5.0
Säule	Waters Symmetry C18, 250 x 4,6 mm, 5 mm
Vorsäule	Waters Symmetry C18, 20 x 3,9 mm, 5 mm

Für die Analytik des Stabilisators MeHQ wird eine leicht modifizierte Methode gegenüber[Bec-2003, Bec-2006] verwendet. Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erzielen, wird die Trennsäule in einem Säulenofen auf 40 °C temperiert. Der Flow wird von 0,5 auf 1 mL min<sup>-1</sup> erhöht und die Messung bei einer Absorption von 290 nm gegenüber 280 nm durchgeführt. Eine Übersicht über die Methodenparameter liefert Tab. 4-2. Es gelingt eine Auftrennung in zwei Peaks. Der erste Peak bei einer Retentionszeit von 3,2 min., besteht aus den überlagerten Signalen von Acrylsäure und deren Michaeladdukten. Eine Quantifizierung des Acrylsäuregehaltes kann somit nicht erfolgen. Der zweite Peak bei einer Retentionszeit von 4,7 min. kann MeHQ zugeordnet werden (Abb. 4-4). Es kommt zu einer sauberen Peaktrennung. Die Ermittlung des entsprechenden MeHQ-Gehaltes in der Probe erfolgt

mittels Kalibrierung einer Verdünnungsreihe im Bereich von 0...300 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ in Acrylsäure über den Flächeninhalt der MeHQ-Peaks.

Tab. 4-2 Übersicht HPLC-MeHQ-Methode.

Betriebsweise	isokratisch
Eluent	40 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Acetonitril / 60 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) 0,1 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) $\text{H}_3\text{PO}_4$
Trenntemperatur	40 °C
Injektionsvolumen	10 $\mu\text{L}$ (Probenschleife)
Absorption	290 nm
Flow	1 $\text{mL min}^{-1}$
Runtime	15 min.
Spülzeit	5 min.

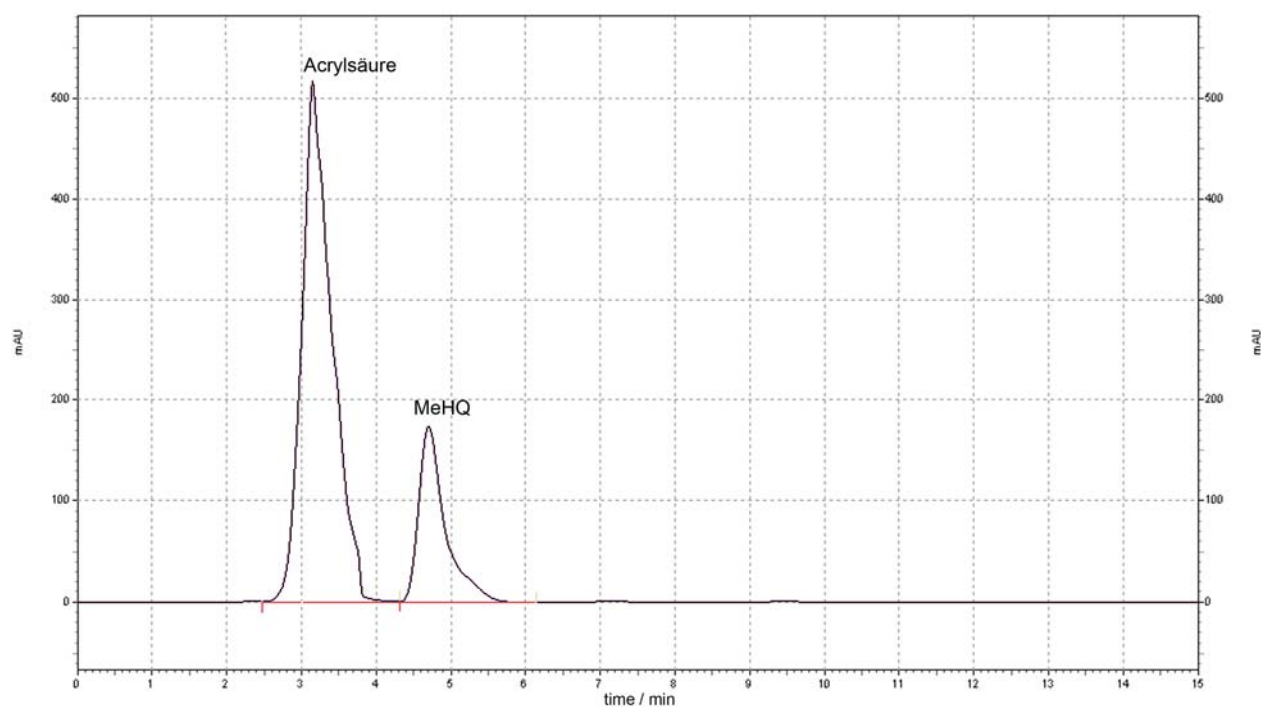


Abb. 4-4 Beispielhaftes Chromatogramm für die Trennung von Acrylsäure mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ [Opi-2009].

#### 4.2.4. Kinetische Modellierung

Mit den Ergebnissen der Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauchskinetik sowie der Kinetik der Bildung von Diacrylsäure in kontinuierlichen Rührkesseln wird eine mathematische Modellierung durchgeführt. Die simultane Lösung der algebraischen Gleichungen erfolgt mittels der Simulationssoftware Presto<sup>®</sup> Kinetics der Firma CIT / Dr. M. Wulkow – Rastede.

### 4.3. Stabilitätsuntersuchungen

Die Stabilität ist ein übergeordneter Ausdruck für die Polymerisationsfreudigkeit eines Monomers. Ein Maß für die Stabilität ist die Inhibierungsperiode (*IP*). Eine definierte Inhibierungsperiode kann nur ausgebildet werden, solange ein echter Inhibitor im System vorhanden ist. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Systemen ist dies der Inhibitor Sauerstoff. Die Länge der Inhibierungsperiode ist eine Funktion der unterschiedlichsten Einflüsse:

$$IP = f \left\{ \begin{array}{l} \textbf{Stabilisatoren} \text{ [Bec-2006a, Bec-2006b]} \\ \textbf{Sauerstoff} \text{ [Sch-1998]} \\ \textbf{Temperatur} \text{ [Fri-1994]} \\ \textbf{Nebenkompontenten} \text{ [Bec-2003]} \\ \textbf{Metallionen} \text{ [Bec-2002]} \\ \textbf{Wasser} \text{ [Sch-1999]} \end{array} \right\}$$

Aufgrund der vielen Einflussparameter ist die Einhaltung genau definierter Versuchsparameter notwendig. Zur Bestimmung von Inhibierungsperioden sind aus der Literatur unterschiedliche Verfahren bekannt, welche sich die bei einer Polymerisation auftretenden Effekte zu Nutze machen:

- (1) Frei werdende Reaktionsenthalpie, welche als Temperaturunterschied zur Umgebung gemessen werden kann (Kalorimetrie),
- (2) Änderung der Löslichkeit (Polymer ist evtl. im Monomer unlöslich, Polymer flockt aus),
- (3) Viskositätssteigerung (Viskosimetrie),
- (4) Änderung der optischen Eigenschaften (Refraktometrie),
- (5) Volumenkontraktion durch die Verkürzung des Bindungsabstandes der Monomereinheiten (Dilatometrie).

Hierbei sind im Bezug auf die Polymerisation von Acrylsäure besonders die Verfahren (1), (2) und (3) interessant. So bietet die isoperibole Kalorimetrie die Möglichkeit die Acrylsäurepolymerisation in einem geschlossenen System ohne Atmosphärenüberlagerung genauer zu untersuchen. Bei dieser Methode besteht weiterhin die Möglichkeit mittels einer geeigneten Automatisierung und Datenerfassung den Versuchsablauf zu optimieren. Für Untersuchungen in geschlossenen Systemen mit Atmosphärenüberlagerung werden bevorzugt die Verfahren (2) und (3) verwendet. Acrylsäure ist kein Lösemittel für ihr eigenes Polymer. Auf diese Weise ist in reiner Acrylsäure eine Bestimmung des Polymerisationszeitpunktes mittels einfacher visueller Kontrolle möglich. Beim Einsetzen der Polymerisation kommt es zur Trübung. In Systemen welche als Lösemittel für das entstehende Polymer dienen (AA / H<sub>2</sub>O) ist die Bestimmung des Polymerisationszeitpunktes einfach über die

Viskositäts­erhöhung des Systems erkennbar. Die Verfahren (4) und (5) bedingen einen größeren apparativen und zeitlichen Aufwand und werden daher in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet.

Durchgeführte *IP*-Messungen sind nur innerhalb einer Produktionscharge von Acrylsäure miteinander quantitativ vergleichbar. Unterschiedliche Produktionschargen besitzen ein geringfügig unterschiedliches Nebenkomponentenspektrum, welches sich drastisch auf die Inhibierungsperiode auswirkt. Ein Vergleich zwischen zwei Produktionschargen kann nur qualitativ - oder nach einer geeigneten Normierung quantitativ - über Relativwerte erfolgen.

#### 4.3.1. *IP*-Bestimmung mittels isoperibol betriebener Reaktoren

Bei der *IP*-Bestimmung mittels isoperibol betriebener Reaktoren wird der „worst case“-Zustand für die Handhabung eines Monomers nachgestellt. Hierbei wird das Monomer in einem geschlossenen System, welches alleinig aus dem Monomervolumen besteht, thermisch beansprucht und zur Polymerisation gebracht. Da keine Atmosphärenüberlagerung gegeben ist, besteht die maximale Menge an Stabilisator aus dem im Monomer gelösten Sauerstoff. Der gelöste Stabilisator wird während der *IP* kontinuierlich verbraucht. Die Polymerisation erfolgt sobald die gesamte Menge an Stabilisator verbraucht ist. Mittels Temperaturüberwachung der isoperibolen Reaktionsführung kann eine genaue Bestimmung der Inhibierungsperiode (Temperaturanstieg im Reaktionsmedium) erfolgen (siehe Abb. 4-5).

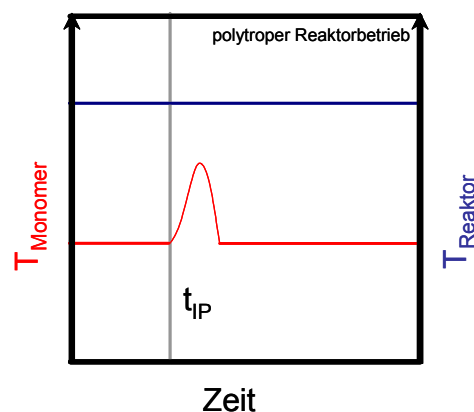


Abb. 4-5 Temperaturführung im Reaktor, bei polytropem (isoperibolem) Reaktorbetrieb zur *IP*-Bestimmung.

Die polytrope Fahrweise eines Reaktors ist apparativ wesentlich einfacher zu gestalten als die isotherme Fahrweise. Hierbei ist es nicht nötig die Temperatur der Reaktionsmasse über den gesamten Versuchszeitraum konstant zu halten. Dies erspart einen allzu großen apparativen Aufwand. Die bei der Reaktion frei werdende Wärme wird beim polytropen System in der Reaktionsmasse gespeichert (Temperaturerhöhung) und langsam an die Reaktorwand abgegeben. Durch Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten der Wand ist es möglich die gespeicherte Wärme schnell abzugeben

(hoher Wärmedurchgangskoeffizient) oder einen Wärmestau im System zu erzeugen (niedriger Wärmedurchgangskoeffizient). Dies wird durch variable Isoliereinsätze erreicht, welche es gestatten den Reaktor an die Versuchsbedingungen zu adaptieren. Durch die Adaption ist es möglich Reaktionen mit einer hohen sowie einer niedrigen Reaktionsenthalpie zu untersuchen. Ein Reaktorsystem für die isoperibole *IP*-Bestimmung von Acrylsäure muss nach [Egh-2009] eine Reihe von speziellen Anforderungen erfüllen:

- Parallelisierung (Reproduzierbarkeit der Messwerte),
- Einweg-Bausteine (Sauberkeit, keine externen Einflüsse auf die Polymerisation),
- variable Isoliereinsätze (Anpassung des Wärmestroms durch die Wand),
- gasimpermeable Leitungen und Gefäße (Vermeidung der Diffusion von  $O_2$  ins Monomer),
- keine metallhaltigen Materialien (Destabilisierung durch Eisenionen im ppm-Bereich),
- automatisierte Messwerterfassung (Versuchsüberwachung und Dokumentation).

Ein isoperibol betriebener Reaktor besteht aus einem beheizbaren Mantelraum, in den ein Isoliereinsatz zur Erzeugung des Wärmestaus eingebracht wird. In den Isoliereinsatz wird ein 30 ml Glasreaktionsgefäß positioniert, welches mittels einer Teflondichtscheibe und einer Metalldruckplatte abgedichtet wird. Durch die Dichtplatte werden zwei 3 mm Glasröhrchen zur Befüllung und zum Ablass eingeführt. Die Temperaturüberwachung der Reaktionsmasse erfolgt über ein am Reaktionsgefäß angelegtes Thermoelement. Die Messdatenerfassung geschieht mittels eines LabView<sup>®</sup>-Programms. Der schematische Aufbau eines isoperibol betriebenen Reaktors ist in Abb. 4-6 gezeigt.

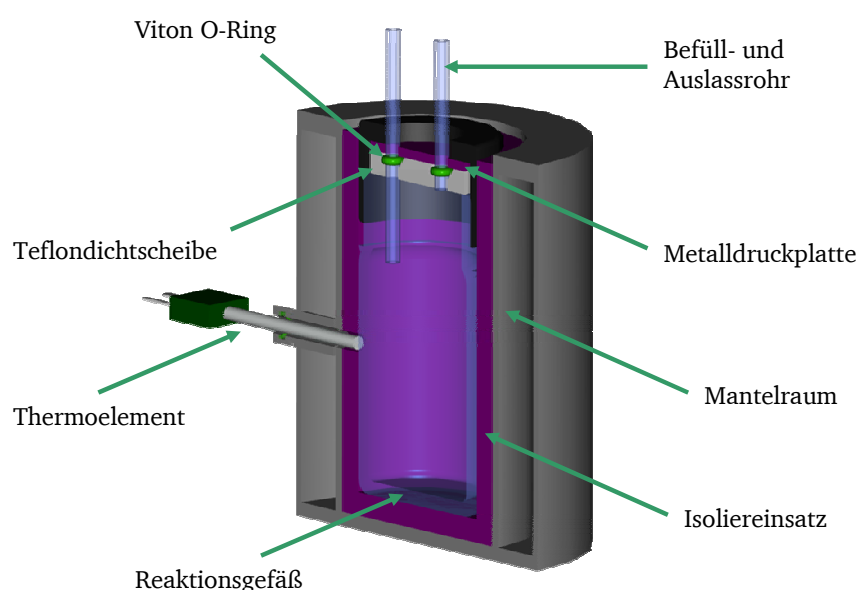


Abb. 4-6 Schematischer Aufbau eines isoperibol betriebenen Reaktors [Egh-2009].

Die gesamte Anlage besteht aus einer Konditionierungsstation mit Gasversorgung und Kryostat sowie aus insgesamt zwölf Reaktoren (C10...C42). Um die Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können, bilden jeweils drei Reaktoren eine Reaktorstraße. Die Reaktoren werden hierbei parallel betrieben. Jeder Reaktorstraße ist ein separater Thermostat zugeordnet. Als Heizmedium dient Marlotherm® Wärmeträgeröl. Insgesamt können so maximal vier unterschiedliche Versuche gleichzeitig durchgeführt werden (siehe Abb. 4-7).

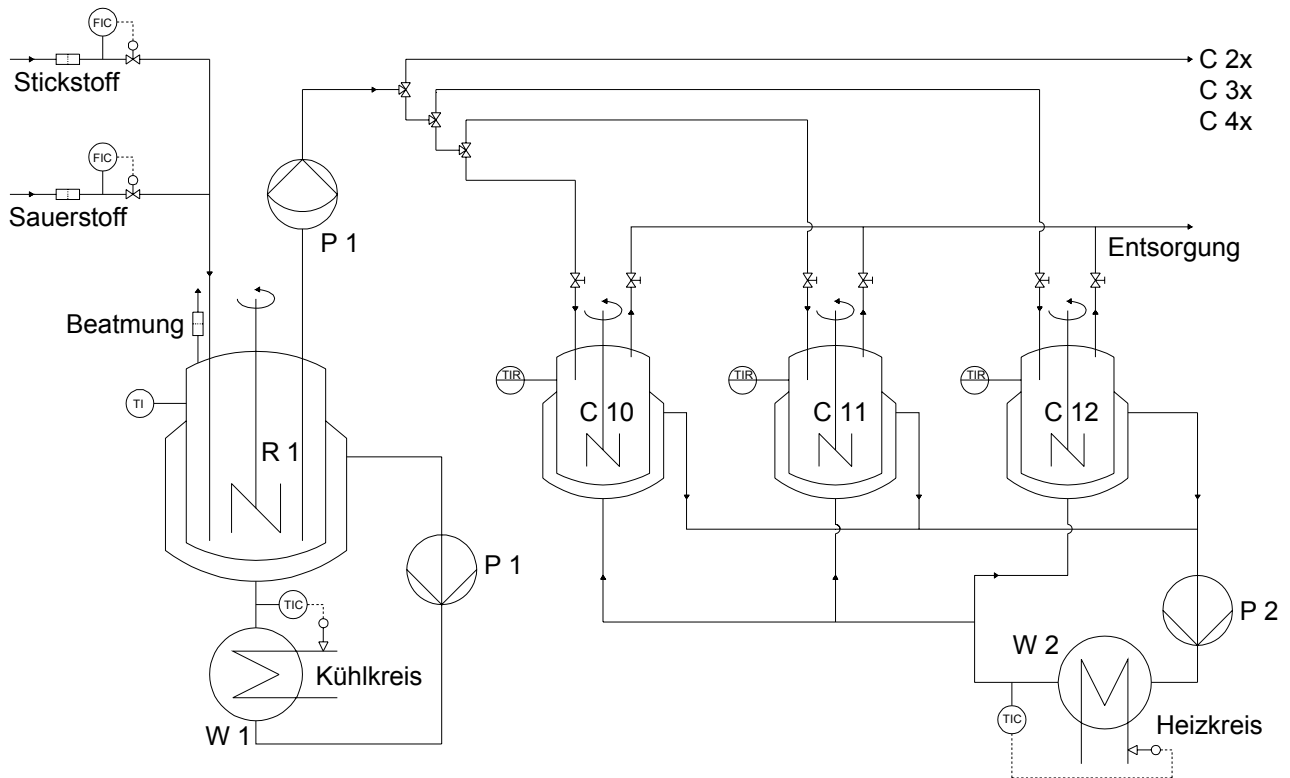


Abb. 4-7 Verfahrenfließbild einer isoperibol betriebenen Reaktorstraße zur  $1/P$ -Bestimmung.

Das Monomer wird in der Konditionierungsstation (R1) vorgelegt und durch Einleiten von synthetischer Luft / Magerluft auf den gewünschten Sauerstoffgehalt eingestellt. Die Zusammensetzung des Sättigungsgases kann über zwei Mass Flow Controller (Stickstoff, Sauerstoff) im Bereich von 0 bis 30 % ( $L L^{-1}$ ) variiert werden. Im Anschluss an die Sättigung wird das Gemisch mit Hilfe einer Teflon-Membranpumpe über No-Ox®-Leitungen in die Reaktoren gefördert und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt (heating I). Die Reaktoren werden nacheinander, als kontinuierliche Rührkessel angefahren und im CSTR-Betrieb mit dem fünffachen Reaktorvolumen an Monomer gespült (filling). Während des Spülvorgangs kommt es zu einem kurzzeitigen Temperaturabfall. Nach dessen Kompensation (heating II) beginnt die eigentliche Messung der Inhibierungsperiode. Der Fortschritt der einzelnen Phasen kann mittels Temperaturregistrierung am Reaktionsgefäß überwacht werden (siehe Abb. 4-8).

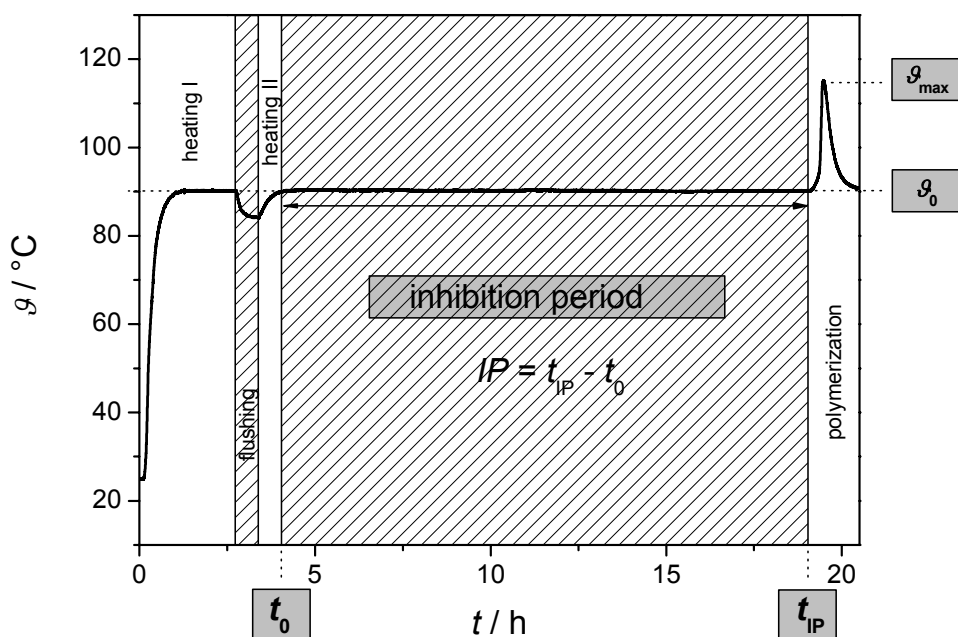


Abb. 4-8 Phasen der  $IP$ -Messung mittels isoperibol betriebener Reaktoren [Egh-2009].

Die  $IP$  ist erreicht sobald sich bei der Datenerfassung ein Temperatursprung abzeichnet. Zur Auswertung der Messdaten wird das Programm OriginPro 7.0<sup>®</sup> verwendet. Da die Reaktionstemperatur während des Versuches leicht schwankt, wird mittels graphischer Auswertung ein Mittelwert gebildet und als tatsächliche Reaktionstemperatur festgehalten. Dies erfolgt für alle Reaktoren der Straße. Die  $IP$ s werden graphisch für jeden Reaktor ermittelt. Ausreißer in den Messungen werden aussortiert. Aus den verbleibenden  $IP$ s wird ebenfalls ein Mittelwert gebildet. Ergebnis ist eine mittlere  $IP$  bei einer mittleren Temperatur ( $T_{IP}$ ).

#### 4.3.2. $IP$ -Bestimmung bei Luftüberlagerung

Die Untersuchung der Stabilität von Acrylsäure in unterschiedlichen Lösemitteln stellt eigene Anforderungen an den zu verwendenden Reaktor. Besondere Probleme bereitet die unterschiedliche Sauerstofflöslichkeit in den einzelnen Systemen (AA /  $\text{H}_2\text{O}$ , AA / Dioxan, AA / MeOH, AA /  $t$ -BuOH, AA / HAc, AA / TFA). Da die Sauerstofflöslichkeit in den Systemen variiert und weiterhin unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Sauerstofflöslichkeit vorliegen, können die Stabilitäten der einzelnen Systeme bei einem geschlossenen Reaktorsystem wie den isoperibol betriebenen Reaktoren nur schwer miteinander verglichen werden. Um die Systeme dennoch miteinander vergleichen zu können, muss die Randbedingung der ständigen Luftüberlagerung gewählt werden. Auf diese Weise kann der Stabilisator Sauerstoff ungehindert nachdiffundieren und die unterschiedlichen Sauerstofflöslichkeiten spielen keine Rolle mehr. In jedem Fall steht ausreichend Sauerstoff für eine Inhibierung zur Verfügung.

Die Stabilitätsuntersuchungen von AA / Lösemittel werden in Batchversuchen in der in Abb. 4-9 gezeigten Apparatur durchgeführt.

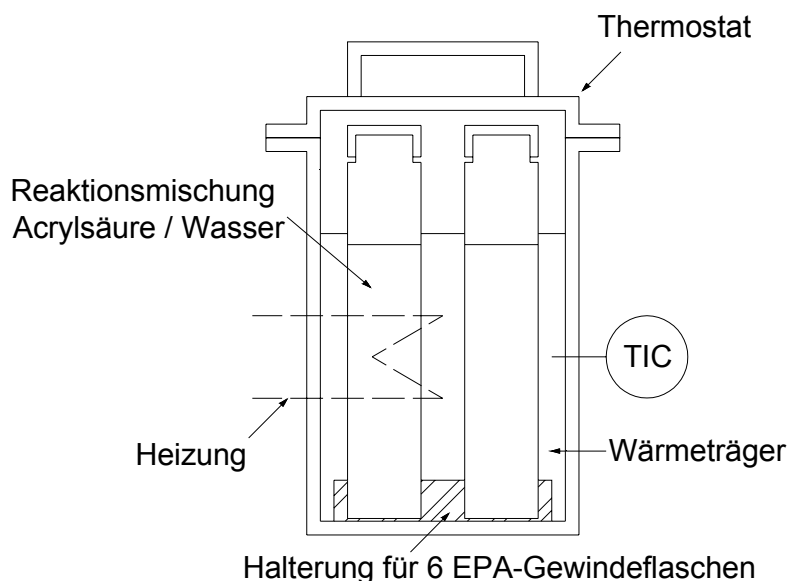


Abb. 4-9 Versuchsaufbau zur *IP*-Bestimmung bei Luftüberlagerung im Batch [Pfe-2009a].

Als Reaktionsgefäß dienen EPA-Gewindeflaschen. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleisten zu können, werden drei Versuche zur *IP*-Bestimmung parallel durchgeführt. Die Bestimmung des Polymerisationszeitpunktes erfolgt durch visuelle Kontrolle. Aus den ermittelten *IP*s wird ein Mittelwert gebildet. Weiterhin ist eine immer gleiche Befüllung der Reaktionsgefäße notwendig um Abweichungen in den Messergebnissen zu minimieren. Hierbei werden die drei Reaktionsgefäße zuerst mit Druckluft ausgeblasen. Im ersten Gefäß wird die Einwaage der Reaktionsmischung vorgelegt. Nun werden die beiden weiteren Gefäße mit der Reaktionsmischung gespült. Im Anschluss an die Spülprozedur wird die Reaktionsmischung in gleichen Teilen auf die drei Reaktionsgefäße aufgeteilt.

Ziel der Messungen ist die Bestimmung des Lösemiteleinflusses auf die spontane Acrylsäurepolymerisation. Die Messungen werden mit

- Wasser, 1,4-Dioxan, Methanol, *t*-Butanol, Essigsäure, Trifluoressigsäure

als Lösemittel, bei Molenbrüchen von  $x(\text{AA}) = 0,8 / 0,5 / 0,2$  durchgeführt. Weiterhin werden stabilisierte und unstabilisierte Acrylsäure- / Wasser-Mischungen untersucht, um den Einfluss von Wasser auf den gelösten Stabilisator näher zu beleuchten. Einen weiteren Ansatz bietet die Untersuchung des Neutralisationsgrades der Reaktionsmischung. Dies wird näher untersucht indem Wasser schrittweise durch NaOH-Lösungen mit  $x(\text{NaOH}) = 0,01 / 0,025 / 0,05 / 0,1$  ersetzt wird.



#### 4.4. Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Dissoziation von Acrylsäure in Lösung wird eine konduktometrische Messung verwendet. Die Bestimmung mittels pH-Messung ist in konzentrierten Säuren nicht möglich, da die pH-Theorie nur in stark verdünnten Lösungen richtige Ergebnisse liefert. Weiterhin bereitet die Korrosivität von konzentrierten Acrylsäurelösungen, besonders bei hohen Temperaturen große Probleme, so dass nicht alle Elektrodenmaterialien verwendet werden können. Zur Leitfähigkeitsmessung wird eine Elektrode (LTG 0,1/23 SMEK) der Fa. Sensortechnik Meinsberg D-Meinsberg mit der Zellkonstante 0,1 verwendet. Die Messung erfolgt in dem in Abb. 4-10 gezeigten Messaufbau. Hierbei wird die Elektrode in eine mit 50 ml Säure / Wasser-Mischung gefüllte EPA-Gewindeflasche eingebracht und mittels Naturkautschuk / PTFE-Dichtung abgedichtet. Für den Ansatz wird ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet. Die Gewindeflasche wird nun in einem Wasserbad auf 85 °C temperiert. Das Erreichen der Temperatur kann mittels einer in die Elektrode integrierten Temperaturmessung überwacht werden. Die Datenerfassung erfolgt mittels eines eigens angepassten LabView®-Programms zur Prozessautomatisierung. Nach Erreichen von 85 °C wird die EPA-Gewindeflasche aus dem Wasserbad entnommen, die Messdatenerfassung gestartet, und an der Raumluft auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messdatenerfassung erfolgt in 1 s Intervallen. Eine Abkühlkurve bezogen auf Temperatur und Leitfähigkeit kann so aufgezeichnet werden.

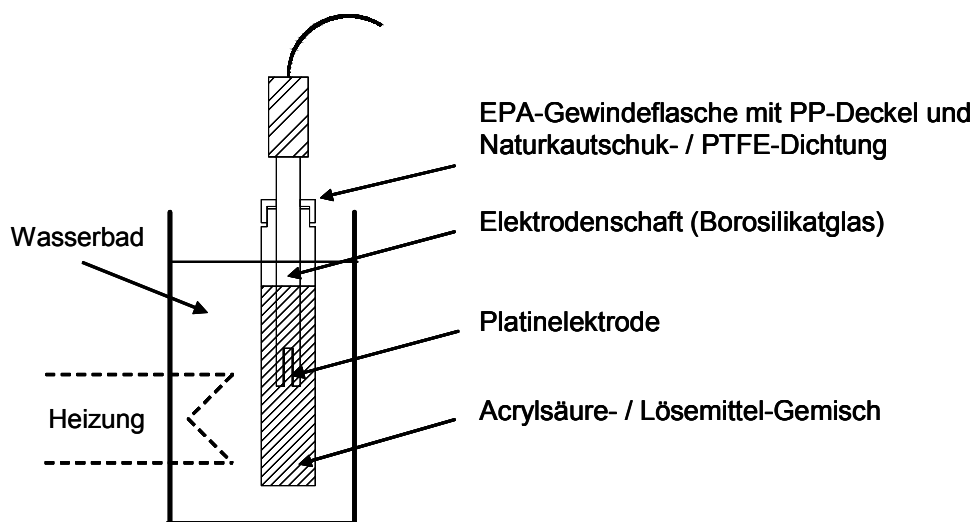


Abb. 4-10 Messanordnung zur Leitfähigkeitsmessung.

Nach Aufnahme der Abkühlkurve können aus dem ermittelten Datensatz die gewünschten Parameter ausgelesen werden. Um Vergleichswerte zu erhalten, werden die Versuche weiterhin mit Essigsäure / Wasser- und Methacrylsäure- / Wasser-Mischungen durchgeführt. Ergänzend wird ebenfalls das Dissoziationsverhalten von Acrylsäure in Dioxan näher untersucht.

---

## 4.5. Strukturaufklärung von Acrylsäureassoziaten

Wie in Abschnitt 3.5 bereits beschrieben, besteht in der Literatur keine Einigkeit über die intermolekulare Struktur von Acrylsäure. Kerber beschreibt alleinig zwei reaktive Formen von Acrylsäure, die „dimere“ und die „nicht dimere“ [Ker-1971]. In [Lab-1977] wurden hingegen lineare Acrylsäureassoziate für die bevorzugte Polymerisation von Acrylsäure in wässriger Lösung verantwortlich gemacht. Ziel der Untersuchungen ist es einen Hinweis für das Vorhandensein von linearen Assoziaten bzw. deren nicht Vorhandensein zu führen, um das Polymerisationsverhalten von wässriger Acrylsäure besser verstehen zu können. Die Untersuchungen sollen spektroskopisch durchgeführt und durch konduktometrische Messungen sowie Dichtemessungen ergänzt werden. Diese Messungen dienen weiterhin zur Vervollständigung von Literaturdaten über das System Acrylsäure / Wasser.

### 4.5.1. Dichtemessungen

Die Messung der Dichte von Acrylsäure- / Wassermischungen sowie deren Temperaturabhängigkeit ist von zentraler Bedeutung für die Industrie. Beim Transport und der Lagerung von wässrigen Acrylsäuremischungen im Tonnenmaßstab muss die Dichte möglichst genau bekannt sein, um den Transport und die Lagerung wirtschaftlich und sicherheitstechnisch optimal kalkulieren zu können. Weiterhin liefert die Dichte wichtige Aussagen über das Verhalten der einzelnen Mischungsbestandteile (evtl. ideale Mischung) über die Bestimmung der mittleren Molvolumina sowie über die vorliegenden Assoziatstrukturen.

Es werden die Dichten von Acrylsäure- / Wasser- und Acrylsäure- / Dioxanmischungen im gesamten Konzentrationsbereich zwischen  $x(\text{AA}) = 1$  und  $x(\text{AA}) = 0$  als Funktion der Temperatur mittels Biegeschwinger-Dichtemessung (Funktionsprinzip siehe Abschnitt 10.5) (TMA 500, Fa. Anton Paar) untersucht. Hierbei kann die Dichte mit einer Genauigkeit von sechs signifikanten Stellen bestimmt werden. Die Maximaltemperatur von 40 °C wird aus Sicherheitsgründen nicht überschritten, damit eine Polymerisation im Messgerät sicher verhindert werden kann. Aus den ermittelten Werten kann jedoch eine Extrapolation auf Temperaturen außerhalb des Handhabungsbereichs von 20...40 °C durchgeführt werden. Die Temperatur wird am Dichtemessgerät für die Versuche bis auf 0,001 K genau eingestellt. Um exakte Messwerte erhalten zu können, wird das Gerät vor Versuchsbeginn mittels trockener Luft und entgastem vollentsalztem Wasser kalibriert.

#### 4.5.2. NMR-Spektroskopie

Aussagen über die elektronische Struktur der Carbonylgruppe von Acrylsäure in wässriger Lösung sowie die Rigidität einer Assoziatstruktur, liefert die NMR-Spektroskopie. Abb. 4-11 gibt die typische Form eines Kernresonanz-Signals wieder. Die bei halber Höhe gemessene Linienbreite  $b$  ist wesentlich größer als die aus der Heisenbergschen Unschärferelation hervorgehende „natürliche Linienbreite“. Sie hängt außer von Feld-Inhomogenitäten auch von Fernkopplungen und von den Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  ab. Kerne mit elektrischem Quadrupolmoment wie  $^{13}\text{N}$  oder anwesende paramagnetische Verbindungen verkleinern die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $t_2$  und verbreitern damit die Resonanzlinien. Ganz analog bewirkt eine Verkleinerung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $t_1$ , etwa durch Erhöhung der Viskosität der Messlösung, eine Linienverbreiterung [Kli-2010, Hes-2005].

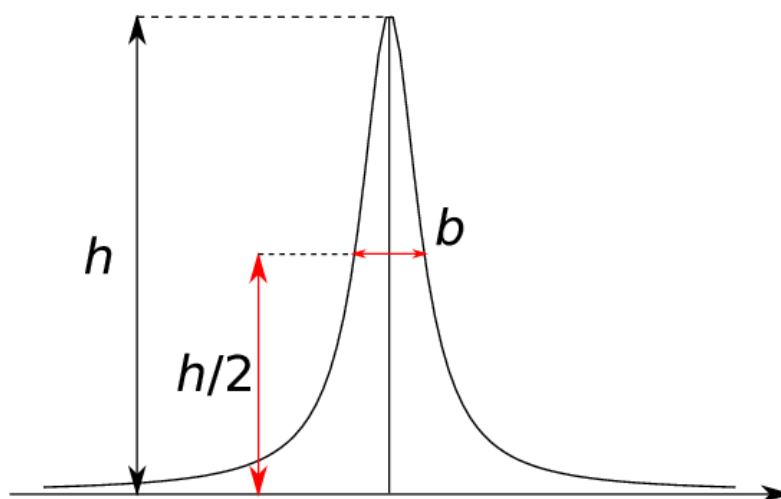


Abb. 4-11 Form eines Kernresonanzsignals: Lorentz-Kurve,  $h$  = Höhe,  $b$  = Linienbreite [Kli-2010].

Ein besonderer Effekt ist die auf Austauschphänomene zurückgehende Linienverbreiterung. Dabei ist zwischen inter- und intramolekularem Austausch zu unterscheiden. Ein Beispiel für ersteren ist der Protonenaustausch in Carbonsäuren, Alkoholen oder Aminen. Bei niedriger Temperatur lassen sich z. B. in Methanol-Wasser-Mischungen mit einem Wasseranteil unter 5 % zwei getrennte Signale für das Hydroxyl-Proton des Methanols und für die Wasser-Protonen erkennen. Wird der Protonentransfer entweder durch Zugabe von Wasser oder durch Temperaturerhöhung beschleunigt, so sind zunächst eine Verbreiterung des OH-Signals des Methanols und anschließend ein gemeinsames Resonanzsignal bei einem Mittelwert der chemischen Verschiebungen von Methanol und Wasser zu beobachten [Hes-2005]. D. h., die Breite einer durch Austauschphänomene verbreiterten Linie kann als Maß für die Rigidität des betrachteten Systems dienen [Kli-2010]. Diese Informationen können zur Bestimmung der Größe von vorliegenden Acrylsäure- / Lösemittelassoziaten genutzt werden.

Die chemische Verschiebung der nicht-aziden Protonen an der C=C Doppelbindung von Acrylsäure liefert eine Aussage über sterische und elektronische Einflüsse. Die Veränderung der chemischen Verschiebung gibt Auskunft über den sterischen Zug bzw. Druck auf die Protonen, ausgehend von der Carboxylgruppe von Acrylsäure [Kli-2010].

Die NMR-Messungen wurden an einem Bruker 300 MHz Spektrometer Typ DRX 300 durchgeführt. Es wurden  $^1\text{H}$ -Spektren bei 300 MHz in einem Konzentrationsbereich von  $x(\text{AA}) = 0,5$  bis  $x(\text{AA}) = 1$  in Wasser und Dioxan aufgenommen. Zur Vermeidung eines ternären Gemisches wurden die Messungen nicht in einem deuterierten Lösungsmittel durchgeführt. Um die reinen AA- / Wasser- bzw. AA- / Dioxan-Mischungen betrachtet zu können, wurde deuteriertes DMSO als externer Standard verwendet. Die Proben wurden in spezielle NMR-Röhrchen gefüllt, in welche anschließend ein mit DMSO gefülltes Inlet eingeführt wurde. Das NMR-Röhrchen konnte nun mit einer Kappe verschlossen und die Messung durchgeführt werden (siehe Abb. 4-12).

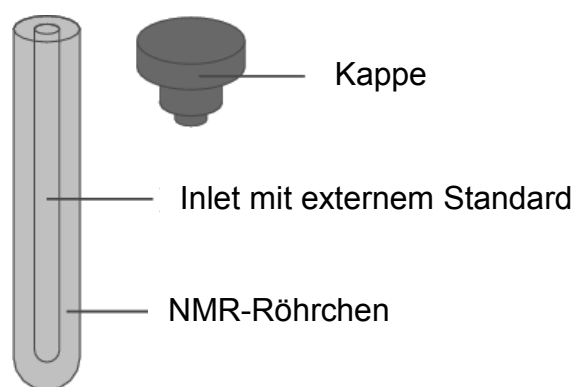


Abb. 4-12 NMR-Röhrchen mit Inlet [Kli-2010].

#### 4.5.3. Raman-Spektroskopie

Als aussagekräftigster Parameter bei der spektroskopischen Aufklärung von Acrylsäureassoziaten hat sich die Carbonylschwingung im IR- bzw. Raman-Spektrum von Acrylsäure erwiesen. Alle bisherigen Untersuchungen in der Literatur stützen sich auf diesen. Da die Carbonylbande von Acrylsäure im IR-Spektrum sehr komplex ist und dieser Effekt bei der Zumischung von Wasser noch weiter verstärkt wird, wird die Raman-Spektroskopie zur näheren Untersuchung herangezogen.

Der Raman-Effekt beruht auf einer anderen Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung als die IR-Spektroskopie. Bestrahlt man eine Probe z. B. über einen Laser mit monochromatischer Strahlung, dann treten neben den überwiegenden Effekten Absorption und Fluoreszenz auch Streueffekte auf. Ein Teil (ca.  $10^{-2}\%$ ) der Strahlung wird in alle Raumrichtungen mit der ursprünglichen Frequenz - also elastisch - gestreut. Diesen Effekt bezeichnet

---

man als Raleigh–Streuung. Ein noch geringerer Teil des Lichtes (ca.  $10^{-6}$  %) wird inelastisch, d.h. unter Änderung der Frequenz gestreut. Diesen Effekt bezeichnet man als Raman–Streuung [Kli-2010]. Bei der Raman–Streuung wird die Energie des gestreuten Lichtes entsprechend den Schwingungsfrequenzen der ramanaktiven Schwingungsmoden abgeschwächt. Das Spektrum des Raman-Streulichtes weist Banden auf, die den Schwingungsfrequenzen der Moleküle entsprechen. Raman-aktiv sind nur solche Schwingungen, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert (vgl. in der IR: Änderung des Dipolmomentes) [Gün-2003].

IR- und Raman-Spektroskopie liefern sehr oft ähnliche Spektren, jedoch existieren auch mehrere Unterschiede, wodurch sie einander ergänzende oder komplementäre Informationen liefern können. Die Raman-Spektroskopie hat eine Reihe von Besonderheiten im Vergleich zur IR–Spektroskopie [Gün-2003]:

- Andere Auswahlregeln, d.h. teilweise komplementäre Informationen,
- auf wässrige Lösungen gut anwendbar, da die IR-Absorption des Wassers nicht stört,
- bei Anregung im sichtbaren Bereich kann Fluoreszenz der Probe oder von Verunreinigungen das Signal überlagern und eine Messung verhindern,
- in der Regel keine Probenpräparation notwendig, da die Messung durch optisch transparente Stoffe möglich ist,
- Banden unter  $400\text{ cm}^{-1}$  bis zu wenigen  $\text{cm}^{-1}$  sind mit derselben Apparatur messbar.

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen werden in Zusammenarbeit mit der Fa. BASF SE durchgeführt. Als Spektrometer wurde ein Vertex FT-IR Spektrometer mit einem COMPASS 1064-500N RAM II FT-Raman Modul der Fa. Bruker Optics (D-Ettlingen), verwendet. Die Gerätedaten können aus dem Anhang entnommen werden.

Es werden Raman-Spektren bei Raumtemperatur und einer Wellenlänge von 1064 nm des Ramanlasers von Mischungen aus Acrylsäure und den Lösemitteln:

- Wasser, 1,4-Dioxan, Methanol, *t*-Butanol und Essigsäure

konzentrationsabhängig in Schritten von  $x$  (Lösemittel) = 0,02 im Bereich zwischen reiner Acrylsäure  $x(\text{AA}) = 1$  und reinem Lösemittel  $x(\text{AA}) = 0$  aufgenommen. Die Auswertung und Darstellung der Raman-Spektren erfolgt mit den Computerprogrammen OriginPro 7.0<sup>®</sup>, MS-EXCEL<sup>®</sup> und MATLAB R2008a<sup>®</sup>.

Da der interessante Wellenlängenbereich zwischen 1550 und 1800 cm<sup>-1</sup> aufgrund der einzelnen Assoziante und den sich gegenseitig überlagernden C=C und C=O-Banden sehr komplex ist, wird dieser Bereich einer Bandensimulation unterzogen. Das Simulationsspektrum ergibt sich hierbei als Summe der einzelnen Banden. Diese können mittel Gauss- oder Lorentzfunktionen angepasst werden:

Lorentz-Funktion: 
$$y = \frac{A}{2\pi} \cdot \frac{\omega}{\left(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0\right) + \left(\frac{\omega}{2}\right)^2}.$$
 Gl. 4-1

Gauss-Funktion: 
$$y = \frac{A}{\omega \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2\left(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0\right)^2}{\omega^2}\right).$$
 Gl. 4-2

Hierbei sind:  $A$  = Fläche unterhalb der Kurve

$\omega$  = Halbwertsbreite

$\tilde{\nu}_0$  = Bandenzentrum

$\tilde{\nu}$  = Wellenzahl.

Das simulierte Spektrum kann mittels der  $3 \cdot n$  Parameter  $A_i$ ,  $\omega_i$  und  $\tilde{\nu}_{0,i}$  an das Spektrum angepasst werden. Im vorliegenden Fall wird aufgrund der fixen Lage der Assoziante im Raman-Spektrum mit einem fixen Bandenzentrum  $\tilde{\nu}_0$  gearbeitet. Für die Anpassung wird das Quadrat der Differenz zwischen dem Simulations-Spektrum  $y_{sim}(\tilde{\nu})$  und dem gemessenen Raman-Spektrum  $y_{Raman}(\tilde{\nu})$  gebildet und mittels des Solvers von MS-EXCEL<sup>®</sup> minimiert. Eine beispielhafte Simulation für das System Acrylsäure / Wasser kann aus Abschnitt 5.5.5 entnommen werden.

---

## 4.6. Diacrylsäure-Bildungskinetik

Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der Diacrylsäure-Bildungskinetik. Da der Diacrylsäuregehalt einer Acrylsäure ein wichtiges Qualitätsmerkmal ist, ist es notwendig die Kinetik zu kennen und zu verstehen. So kann die DiAA-Bildung bei längeren Lager- und Transportprozessen vorausberechnet werden. Es besteht die Möglichkeit der Quantifizierung des Qualitätsverlustes.

### 4.6.1. Versuchsaufbau und –durchführung

Wässrige Acrylsäure wird als Verkaufsprodukt in einem Verdünnungsbereich von 0...20 % (g g<sup>-1</sup>) Wasser gehandhabt. In diesem Bereich ist die Bildung von Diacrylsäure besonders für Hersteller und Verbraucher von wässrigen AA-Formulierungen interessant. Dem Wassereinfluss gegenüber steht der Temperatureinfluss auf die Diacrylsäurebildung. Lager- und Transporttemperaturen bewegen sich in einem Bereich von 20...50 °C. In der vorliegenden Arbeit wird die Bildung von Diacrylsäure in diesem Bereich genauer untersucht.

Die Untersuchungen zur DiAA-Bildungskinetik werden mittels desselben Versuchsaufbaus wie zur Stabilitätsbestimmung bei Luftüberlagerung im Batch durchgeführt. Der Versuchsaufbau kann als Simulation eines Lager- oder Transporttanks für wässrige Acrylsäuremischungen angesehen werden. Als Reaktionsgefäß dienen 60 ml EPA-Gewindeflaschen. Diese sind zylindrische Borosilikatglasflaschen mit Polypropylen-Schraubverschluss und Abmessungen von 140 x 28 mm. Zur Abdichtung des Schraubverschlusses werden PTFE beschichtete Naturkautschuksepten verwendet. Die Reaktionsgefäße werden mit 60 ml Reaktionsmischung (Acrylsäure 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ / Wasser) gefüllt und in einem Thermostaten bei der gewählten Reaktionstemperatur temperiert (Abb. 4-9).

Die Reaktionsmischung ist mit Luft überlagert, was eine ständige Diffusion des Stabilisators Sauerstoff bedingt. In regelmäßigen Abständen können aus den Reaktionsmischungen Proben zur Analyse entnommen werden. Die Analyse des Diacrylsäuregehaltes erfolgt mittels HPLC.

### 4.6.2. Diacrylsäure-Analytik

Die Auftrennung eines Gemisches aus Acrylsäure und Acrylsäure-/Michael-Addukten ist im Gegensatz zur MeHQ-Analytik nicht isokratisch möglich. Zur Auftrennung eines Oligomerengemisches muss ein Laufmittelgradient verwendet werden. Die Parameter der Gradientenmethode wurde von der Fa. BASF SE im Rahmen der Kooperation zur Verfügung gestellt. Mit dieser Methode besteht ebenfalls die Möglichkeit der Analytik von MeHQ. Jedoch kommt es speziell bei einer erhöhten Michael-Addukt-Bildung zur Überlagerung der Peaks von MeHQ und dem vierten Acrylsäureoligomer, so dass es zu Verfälschungen der Messwerte kommen kann.

Tab. 4-3 Übersicht HPLC-DiAA-Methode.

Betriebsweise	Gradientenbetrieb		
Eluent	5 % (L L <sup>-1</sup> ) Acetonitril / 95 % (L L <sup>-1</sup> ) 0,1 % (g g <sup>-1</sup> ) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Startkonzentration)		
Gradient	<u>Zeit</u>	<u>Eluent A</u>	<u>Eluent B</u>
	0 min.	5 %	95 %
	20 min.	95 %	5 %
	23 min.	95 %	5 %
	25 min.	5 %	95 %
	33 min.	Stop	
Trenntemperatur	40 °C		
Injektionsvolumen	10 mL (Probenschleife)		
Absorption	230 nm		
Flow	1 mL min. <sup>-1</sup>		
Runtime	25 min.		
Spülzeit	8 min.		

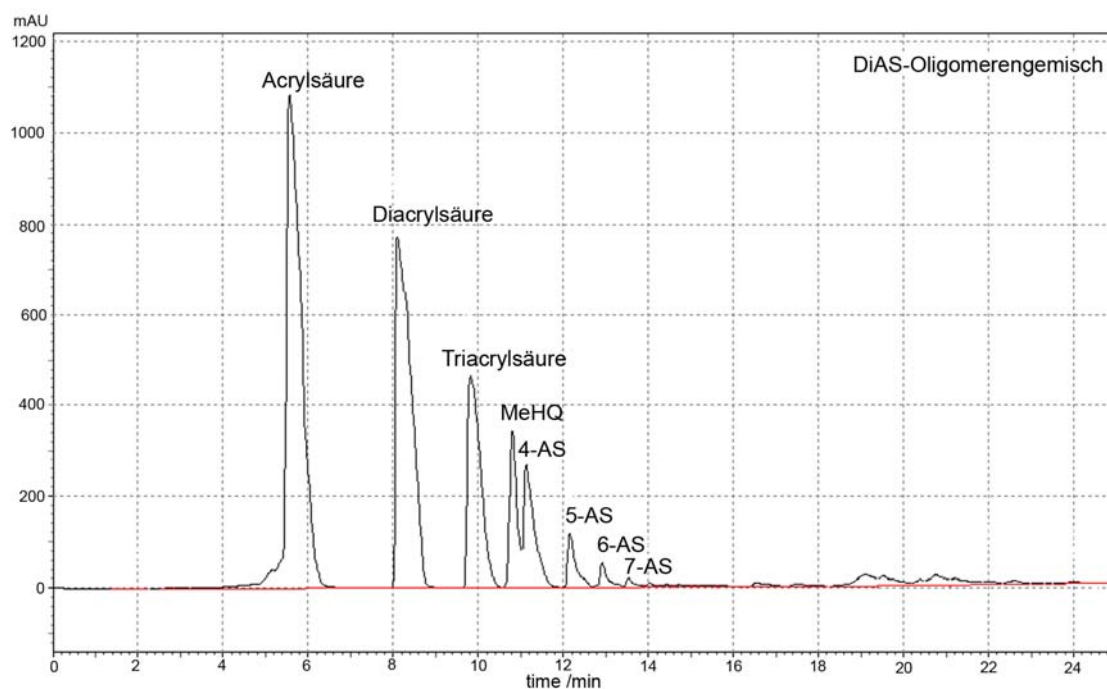


Abb. 4-13 Chromatogramm eines kommerziell erhältlichen Acrylsäure-Michael-Addukt-Gemisches der Fa. Sigma Aldrich (Handelsname: 2-Carboxyethylacrylat) [Opi-2009].



---

Die Kalibrierung der DiAA-Methode erfolgt über eine Verdünnungsreihe im Bereich von 0...25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Diacrylsäure in Acrylsäure. Da Diacrylsäure in Reinform nicht im Handel erhältlich ist, muss diese vorab aus Acrylsäure synthetisiert und isoliert werden.

#### **4.6.3. Diacrylsäure-Synthese**

Diacrylsäure in Reinform ist nicht im Handel erhältlich. Um eine Kalibrierung der HPLC durchführen zu können ist jedoch ein Diacrylsäurestandard notwendig. Dieser kann aus der Umsetzung von Acrylsäure zu einem Oligomergemisch mit anschließender destillativer und adsorptiver Aufarbeitung gewonnen werden. Die Quantifizierung des Diacrylsäureanteils nach der Synthese erfolgt mittels NMR-Spektroskopie.

---

## 5. Ergebnisse & Diskussion

---

### 5.1. Stabilisator und Sauerstoffverbrauchskinetik in Acrylsäure

Der Sauerstoffverbrauch während der Inhibierungsperiode folgt nach Gl. 3-5 in erster Näherung einer Kinetik pseudo nullter Ordnung. Die in Schulz *et al.*, Schulze *et al.* und Becker *et al.* beschriebenen Gleichungen für den Stabilisatorverbrauch gelten nur für kurze Reaktionszeiten und einen damit verbundenen geringen Stabilisatorverbrauch (Umsatz ca. 10 %). Aus Gründen der Sicherheit wurden bisher nur Untersuchungen bei geringen Reaktionszeiten und somit geringen Stabilisatorverbräuchen durchgeführt und eine Extrapolation basierend auf den Näherungen durchgeführt. Um die Gültigkeit der Gleichungen und den Stabilisatorverbrauch während der Inhibierungsperiode näher zu untersuchen, wurden in der vorliegenden Arbeit Messungen in einem erweiterten Parameterbereich durchgeführt.

#### 5.1.1. Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch

Die Untersuchungen zum Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauch wurden in der unter Abschnitt 4.2 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Diese stellt eine Weiterentwicklung zu der bereits in Schulze *et al.* und Becker *et al.* [Sch-1998, Bec-2006b] verwendeten Apparatur dar.

Abb. 5-1 und Abb. 5-2 zeigen den Vergleich der Sauerstoff- und MeHQ-Verbräuche in reiner Acrylsäure. Hierbei ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 70 °C ein linearer Stabilisatorverbrauch stattfindet, bei 80 °C kann der Stabilisatorverbrauch nicht mehr durch eine Gerade beschrieben werden. Die Inhibierungsperiode, welche direkt an den gelösten Stabilisatorgehalt gekoppelt ist, verkürzt sich somit. Eine globalkinetische Anpassung der Messwerte liefert eine negative Reaktionsordnung. Der Stabilisatorverbrauch ist gegenüber einer Reaktion pseudo nullter Ordnung, beschleunigt. Dies deutet auf einen autokatalytischen Schritt im Stabilisatorverbrauchsmechanismus hin. Hierbei werden anscheinend mehr Radikale gebildet als durch Sauerstoff und MeHQ abgefangen werden können.

Da MeHQ- und Sauerstoffverbrauch immer direkt miteinander gekoppelt sind, muss die Verbrauchskinetik der beiden Stabilisatoren analog verlaufen. Ein nichtlinearer O<sub>2</sub>-Verbrauch geht somit immer mit einem nichtlinearen MeHQ-Verbrauch einher. Aus diesem Grund kann die Erfassung des MeHQ-Verbrauchs auch immer als Kontrolle für die Richtigkeit der Sauerstoffanalytik herangezogen werden.

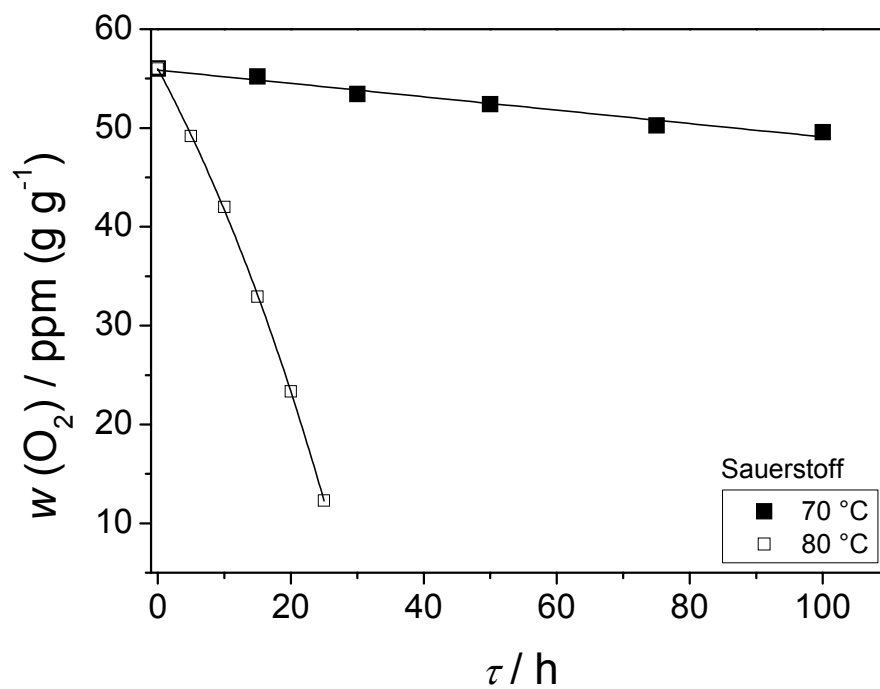


Abb. 5-1 Sauerstoffverbrauch in Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ und Luftsättigung bei 70 und 80 °C nach [Opi-2009].

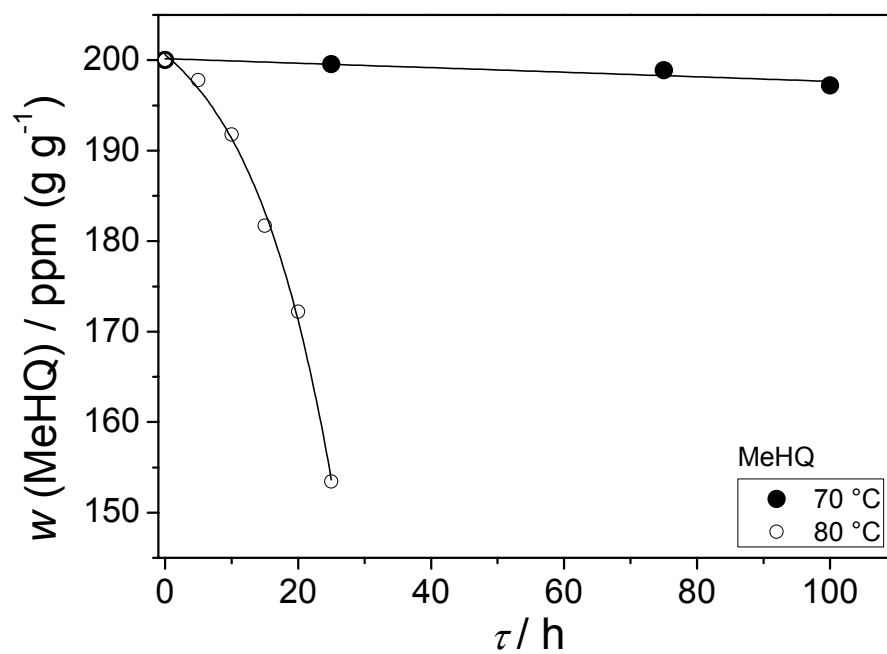


Abb. 5-2 MeHQ-Verbrauch in Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ und Luftsättigung bei 70 und 80 °C nach [Opi-2009].

Bereits in [Bec-2006b] zeigten die MeHQ-Verbrauchsmessungen einen nicht-linearen Verlauf. Hier wurden jedoch die Messpunkte in erster Näherung unter Annahme der Linearitätsbedingung betrachtet. Die Nichtlinearität lässt sich deutlich erkennen, wenn man die Messwerte aus vorangegangenen Arbeiten neu interpretiert. Abb. 5-3 zeigt einen Vergleich zwischen den in [Bra-2008], [Sch-1999] und im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen [Opi-2009].

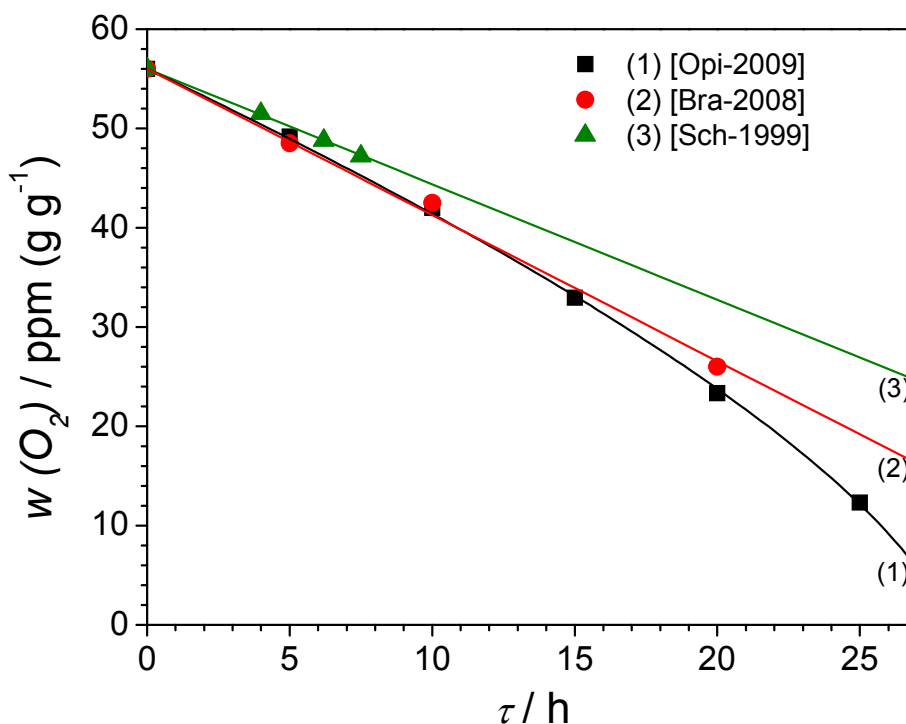


Abb. 5-3 Vergleich des Sauerstoffverbrauchs in Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) bei Luft sättigung und 80 °C. (1) [Opi-2009], (2) [Bra-2008], (3) [Sch-1999].

Die 1999 in [Sch-1999] durchgeführten Messungen wurden aus Sicherheitsgründen unter der Annahme einer Reaktion pseudo nullter Ordnung nur bei geringen Verweilzeiten durchgeführt, um eine unerwünschte Polymerisation in den Reaktoren zu vermeiden. In die 2008 durchgeführten Messungen könnte bereits eine Nichtlinearität hineininterpretiert werden. Jedoch fehlen hier weitere Stützstellen. Die in einem erweiterten Parameterraum in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen zeigen eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf.

Mittels einer kinetischen Modellierung soll der Versuch unternommen werden, den nicht linearen Stabilisatorverbrauch näher zu beschreiben und auf eine mechanistische Grundlage zu stellen. Die Bildung von Diacrylsäure wurde bei den durchgeführten Messungen simultan mitbestimmt. Diese Messdaten können ebenfalls in das Modell mit integriert werden.

### 5.1.2. Kinetische Modellierung

Grundlage für die mechanistischen Überlegungen bildet der von Kurland vorgeschlagene Mechanismus des Zusammenspiels von Sauerstoff und MeHQ (siehe Abb. 3-31, [Kur-1980]). Nach diesem Mechanismus kommt es zu einem linearen Stabilisatorverbrauch, da alle Alkylradikale von Sauerstoff in reaktionsträger Peroxyradikale überführt und vom MeHQ gebunden werden. Um einen beschleunigten Stabilisatorverbrauch erklären zu können, muss eine zusätzliche Radikalquelle eingeführt werden. Nach [Hen-1969] besteht hier die Möglichkeit der Peroxydspaltung bei erhöhten Temperaturen. Produkt der Spaltung eines Peroxyds sind zwei Alkoxyradikale, welche nun erneut in der Lage sind eine Kette zu starten. Um dem gerecht zu werden, wurde das nachfolgende Reaktionsschema erstellt (Abb. 5-4), welches die Grundlage für das mathematische Modell bildet.

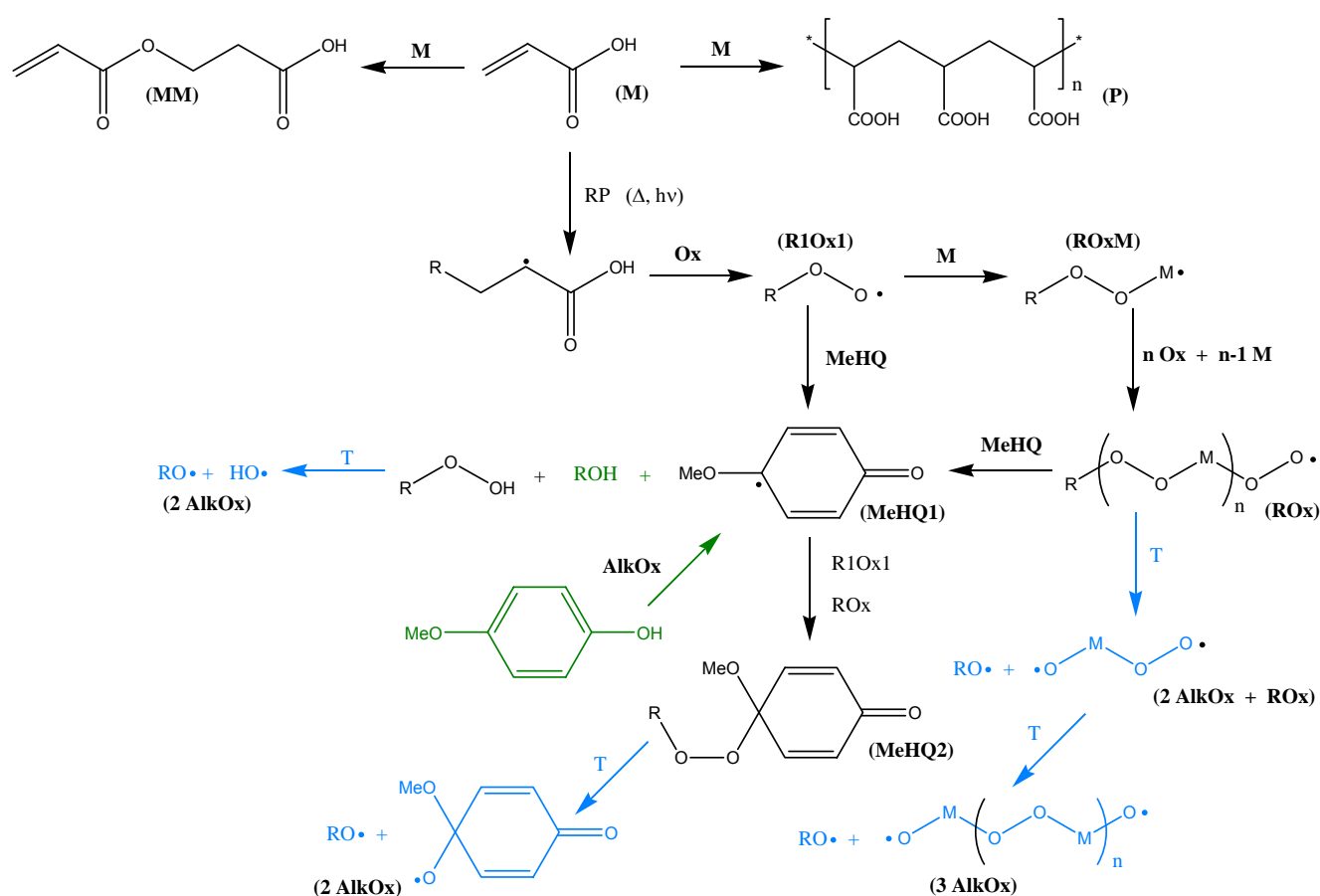


Abb. 5-4 Erweitertes Reaktionsnetz der Acrylsäurestabilisierung mit Sauerstoff und MeHQ (Erweiterung von [Kur-1980]). Die Spezies AlkOx wirkt im weiteren Reaktionsverlauf als Kettenstarter. (additive Radikalbildung → blau, radikalischer MeHQ-Verbrauch → grün).

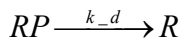
Im Modell wird die natürliche Radikalbildung (normal thermisch oder durch Strahlung) durch einen Radikalprecursor (RP) simuliert. Dieser zerfällt in einer Reaktion nullter Ordnung kontinuierlich in Alkylradikale. Diese Radikale haben nach dem Mechanismus von Kurland die Möglichkeit entweder weiteres Monomer anzulagern bzw. in Gegenwart von Sauerstoff mit diesem zu reaktionsträgen

---

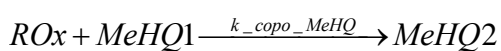
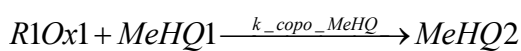
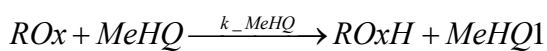
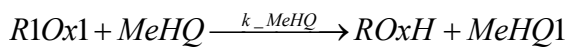
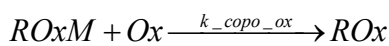
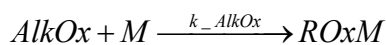
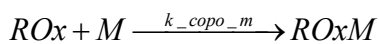
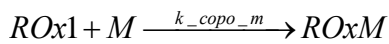
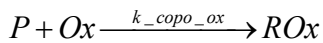
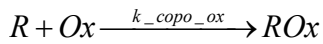
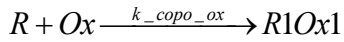
Peroxyradikalen zu reagieren. Wird ein Monomer an das gebildete Alkylradikal angelagert, entsteht formal eine Polymerspezies (P) mit radikalischem Ende. Diese Reaktion findet jedoch erst nach Beendigung der inhibierungsperiode statt. Die gebildeten Peroxyradikale sind in der Lage selektiv weitere Monomermoleküle anzulagern bzw. direkt mit MeHQ zu terminieren. Bei der Monomeranlagerung kommt es zu einer alternierenden Copolymerisation zwischen Sauerstoff und Monomer. Als großer Unterschied zum bisher angenommenen Mechanismus von Kurland, ist der Zerfall der gebildeten Sauerstoff-Monomer-Mischpolymere im Modell implementiert. Hierbei zerfällt die Spezies ROx unter Temperatureinwirkung in zwei Kettenbruchstücke, welche als reaktives Ende ein Alkoxyradikal tragen. Selbige Reaktion kann ebenfalls bei gebildeten Hydroperoxyden (ROxH), längerkettigen Alkoxyradikalen (AlkOx) und MeHQ-Abbauprodukten (MeHQ2), während der Inhibierungsperiode stattfinden. Alkoxyradikale können nicht von molekular gelöstem Sauerstoff abgefangen werden, da das hierbei entstehende Trioxid nicht stabil ist und wieder in Alkoxyradikale und molekularen Sauerstoff zerfällt. Ein Alkoxyradikal muss somit zuerst eine neue Kette starten und ein Alkylradikal bilden, um von molekular gelöstem Sauerstoff in reaktionsträge Peroxyradikale überführt werden zu können. Bei den gebildeten Peroxyradikalen wird nach dem ersten Copolymerisationsschritt nicht weiter in der Kettenlänge unterschieden. Alle beim Peroxydzerfall gebildeten Alkylradikale besitzen dieselbe Reaktivität. Da sich die Sauerstoff-Monomer-Mischpolymere während der *IP* akkumulieren, steigt der Anteil der Peroxydzerfallsreaktion an. Diese additive Radikalbildung führt zu einem beschleunigten Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauch. Der Peroxydzerfall ist nicht alleinig auf freie lineare Sauerstoff-Monomer-Mischpolymere begrenzt. Weiterhin besteht aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Alkoxyradikale zu den Peroxyradikalen, die Möglichkeit des radikalischen MeHQ-Verbrauchs durch die gebildeten Alkoxyradikale.

Das Reaktionsnetz muss für eine mathematische Modellierung in die entsprechenden Reaktionsgleichungen übersetzt werden (nachfolgend). Allgemein können diese in fünf Teilbereiche untergliedert werden. Die Beschreibung der einzelnen Reaktionsspezies kann aus Tab. 5-1 und Tab. 5-2 entnommen werden.

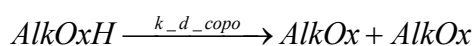
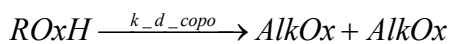
## I. Initiierung



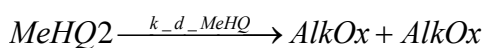
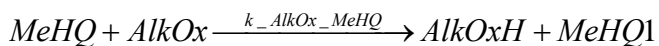
## II. Inhibierungsreaktionen



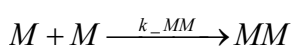
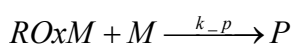
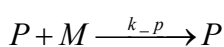
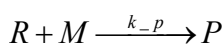
## III. Radikalbildung durch Zerfall von gebildeten Peroxyden



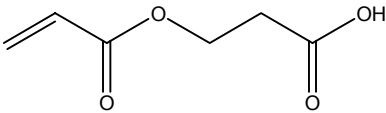
## IV. Radikalischer MeHQ-Verbrauch



## V. Polyreaktionen

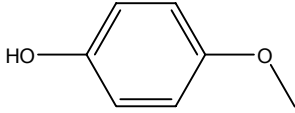
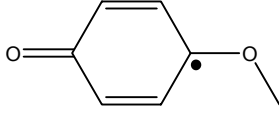
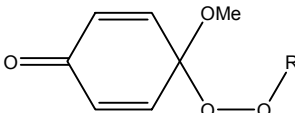


Tab. 5-1 Beschreibung der einzelnen Reaktionsspezies der Presto®-Simulation.

Spezies	Beschreibung	Struktur
Radikalprecursor, RP	Radikalquelle zur Simulation der natürlichen Radikalbildung (thermische Initiierung und radioaktive Strahlung).	---
Alkylradikal, R	Entsteht beim Zerfall des Radikalprecursors. R wird von molekular gelöstem Sauerstoff in reaktionsträge Peroxyradikale überführt.	$R\bullet$
Alkylradikal, ROxM	Entsteht bei der Copolymerisation von Monomer (M) mit Peroxyradikalen. ROxM wird mittels Sauerstoff wieder in Peroxyradikale (ROx) überführt.	$R-O-O-M\bullet$
molekular gelöster Sauerstoff, Ox	Wirkt als Inhibitor, überführt reaktive Alkylradikale in reaktionsträge Peroxyradikale.	$\bullet O-O\bullet$
Monoperoxyradikal, R1Ox1	Bildung durch Addition von molekular gelöstem Sauerstoff an ein Alkylradikal (eine O <sub>2</sub> -Einheit). Kann nicht in Alkoxyradikale zerfallen.	$R-O-O\bullet$
Polyperoxyradikal, ROx	Bildung durch Addition von molekular gelöstem Sauerstoff an ein Alkylradikal (mehr als eine O <sub>2</sub> -Einheit). Kann in Alkoxyradikale zerfallen.	$R\left[O-O-M\right]_n-O-O\bullet$
Hydroperoxyd, ROxH	Bildung durch Wasserstoffabstraktion eines Peroxyradikals (R1Ox1, ROx) von MeHQ. Kann in Alkoxyradikale zerfallen.	$R-O-O-H$
Alkoxyradikal, AlkOx	Bildung durch den Zerfall von reaktionsträgen Peroxyden (ROx, ROxH, MeHQ2).	$R-O\bullet$
Alkohol, AlkOxH	Entsteht bei der Wasserstoffabstraktion eines Alkoxyradikals von MeHQ. AlkOxH ist in der Lage in Alkoxyradikale zu zerfallen.	$R-O-H$
Polymer, P	Spezies mit radikalischem Ende bzw. terminierte Spezies aus Alkyl-, Alkoxy- und Peroxyradikalen. Wird während der Inhibierungsperiode nicht gebildet. Nach Ende der IP steigt der Polymergehalt sprunghaft an.	$R\left[M-M\right]_nR$
Acrylsäure (Monomer), M	Acrylsäure, welche für die Copolymerisation mit Peroxyradikalen, bei der Bildung von Michael-Addukten und die Bildung von Polymer benötigt wird.	



Tab. 5-2 Beschreibung der einzelnen Reaktionsspezies der Presto®-Simulation (Fortsetzung Tab. 5-1).

Spezies	Beschreibung	Struktur
Hydrochinonmono- methylether, MeHQ	Fängt gebildete Peroxyradikale (R1Ox1, ROx) durch Wasserstoffübertragung ab. Die Spezies ROxH und MeHQ1 werden gebildet.	
Abbauprodukt, MeHQ1	Entsteht bei der Wasserstoffabstraktion von MeHQ. MeHQ1 ist ein tertiäres Radikal und reagiert genauso wie Alkylradikale (R) mit Peroxyradikalen.	
Abbauprodukt, MeHQ2	Entsteht bei der Terminierung von MeHQ1 und einem Peroxyradikal (R1Ox1, ROx). Die Peroxyradikale werden gebunden und zerfallen nun weniger schnell.	

Da die Versuche zum Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauch in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln durchgeführt wurden, basiert das Modell auf algebraischen nicht linearen Gleichungen, welche simultan gelöst werden müssen. Als Simulations-Tool wurde das Softwarepaket Presto® Kinetics (Version 2.24.14) der Fa. CIT, Dr. M. Wulkow - Rastede verwendet. Zum Lösen der Gleichungen wurde der Presto®-interne Solver MEC (2) verwendet. Aufgrund der Vielzahl an Reaktionen im Reaktionsnetz und der relativ geringen Anzahl an experimentell zugänglichen Spezies (Sauerstoff, MeHQ, AA, DiAA, Polymer) vgl. Abb. 5-4, kann nur eine qualitative Beschreibung der Messdaten mittels des Modells erfolgen. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Zwischenprodukte und der radikalischen Spezies ist nicht möglich. Aufgrund der Vielzahl von Variablen gibt es unendlich viele Kombinationen aus kinetischen Konstanten, welche in der Lage sind die Messwerte abzubilden. Die in dieser Arbeit aufgeführten Konstanten zeigen eine mögliche Lösung auf.

Die für die Simulation benötigten Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung von Monomer an ein Alkylradikal ( $k_p \approx 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), die Copolymerisation von Alkylradikalen mit Sauerstoff ( $k_{copo\_Ox} = 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) und die Copolymerisation von Peroxyradikalen mit Monomer ( $k_{copo\_m} = 10^{-1} \dots 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) wurden aus [Gla-1974] entnommen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{AlkOx}$  beschreibt genauso wie  $k_{copo\_m}$  eine Kettenwachstumsreaktion und kann somit ebenfalls mit  $10^{-1}$  bis  $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angenommen werden. Die Geschwindigkeitskonstante für die Michael-Addition von Acrylsäure mit geringen Wasserkonzentrationen in einem Temperaturbereich von 15 bis 45 °C ist mit  $k_{MM} = 8,2 \cdot 10^{-6}$  bis  $6,3 \cdot 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$  aus [Wam-1988] bekannt. Diese Konstanten dienten als Startwerte und wurden mittels Parameterschätzung im Verlauf der Simulation angepasst. Alle weiteren benötigten Geschwindigkeitskonstanten wurden vor Beginn der Simulation in

einer simplen „trial and error“-Prozedur bestimmt und während der Simulation konstant gehalten. Zur Vereinfachung des Modells wurde angenommen, dass alleinig das Kettenende (Alkyl-, Alkoxy-, Peroxyradikal) einen Einfluss auf die Reaktivität besitzt. Kettenlänge und Kettenaufbau beeinflussen die Reaktivität nicht. Unter Vernachlässigung einer Terminierung von Peroxyradikalen untereinander konnte mit Hilfe des Modells die Anpassung der Messwerte erfolgen. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind nachfolgend aufgeführt (Tab. 5-3).

Tab. 5-3 Übersicht der Geschwindigkeitskonstanten der Presto<sup>®</sup> Simulation für den Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauch in Acrylsäure bei 80 °C.

Bezeichnung	Wert und Einheit	Beschreibung
$k_d$	$3,8 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation des Radikalprecursors.
$k_{d\_copo}$	$6,6 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für den Peroxydzerfall.
$k_{d\_MeHQ}$	$3,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von MeHQ2.
$k_{copo\_m}$	$4 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Copolymerisation von Peroxyradikalen mit Monomer.
$k_{copo\_Ox}$	$5,9 \cdot 10^{13} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Copolymerisation von Monomer mit Peroxyradikalen.
$k_{copo\_MeHQ}$	$7,32 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Addition von Peroxyradikalen an MeHQ1.
$k_{MM}$	$7,56 \cdot 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Diacrylsäurebildung.
$k_{MeHQ}$	$3,18 \cdot 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Wasserstoffabstraktion an MeHQ bzw. die Anlagerung eines (Mono-)Peroxyradikals an MeHQ1.
$k_{AlkOx}$	$4 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Addition von Monomer an ein Alkoxyradikal.
$k_{AlkOx\_MeHQ}$	$5,07 \cdot 10^{13} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für den radikalischen MeHQ-Abbau.
$k_p$	$5,5 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Polymerbildung.

Abb. 5-5 bis Abb. 5-8 zeigen die Ergebnisse der kinetischen Simulation. Es wird eine sehr gute qualitative Übereinstimmung zwischen den ermittelten Messwerten und der Simulation erreicht. Das Ende der Inhibierungsperiode ist gekennzeichnet durch den vollständigen Sauerstoffverbrauch und den sprunghaften Anstieg der Polymerkonzentration bei Abwesenheit des Stabilisators. Bei der Modellierung konnte gezeigt werden, dass der Verbrauch an Sauerstoff sehr gut durch die Bildung von neuen Alkoxyradikalen beschrieben werden kann. Um den MeHQ-Verbrauch ebenfalls qualitativ

---

abbilden zu können, musste das Modell abgesehen von der additiven Radikalquelle (dem Peroxydzerfall) um den radikalischen Verbrauch von MeHQ erweitert werden. Laut Literatur ist MeHQ nicht in der Lage direkt mit einem Alkylradikal zu reagieren. Nur Peroxyradikale sind in der Lage ein Wasserstoffradikal von MeHQ zu abstrahieren. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Peroxy- und Alkoxyradikal ist eine Wasserstoffabstraktion an MeHQ durch Alkoxyradikale aufgrund der vorliegenden Messdaten sehr wahrscheinlich. Die Reaktionsprodukte des radikalischen MeHQ-Verbrauchs sind Alkohole sowie das auch beim peroxydischen MeHQ-Verbrauch entstehende Abbauprodukt MeHQ\_1. Diese Annahme wird von Untersuchungen in [Cut-1996] gestützt. Cutie *et al.* untersuchten den Einfluss von MeHQ auf die Acrylsäurepolymerisation in der Herstellung von Superabsorber-Polymeren mit dem Initiator Natriumpersulfat. Hierbei wurde gefunden, dass MeHQ in einer direkten Reaktion mit den entstehenden Sulfat-Radikalanionen verbraucht werden kann. In [Mvu-2001] wird die Bildung von Phenoxylradikalen durch Wasserabspaltung nach einem radikalischen Angriff eines Hydroxylradikals beschrieben. Diese Reaktion ist im System Acrylsäure / MeHQ / Sauerstoff ebenso möglich. Hydroxylradikale entstehen beim thermischen Zerfall von gebildeten Hydroperoxyden. Der Verbrauch an Monomer während der Inhibierungsperiode geschieht im Modell alleinig über die Copolymerisation der Peroxyradikale mit Monomer und die Bildung von Diacrylsäure; nicht durch eine Polymerisation. Die Bildung von Diacrylsäure wurde für das Modell mit einer Kinetik zweiter Ordnung genähert. Näheres zur Bildungskinetik von Diacrylsäure folgt in Abschnitt 5.6. Nach Beendigung der Inhibierungsperiode beschleunigt sich der Verbrauch an Acrylsäure zusehends. Dies ist jedoch nicht auf die Konversion in Diacrylsäure, sondern auf die Bildung von Polymer zurückzuführen. Die Polymerkonzentration in den kontinuierlichen Rührkesseln wurde während des Versuches visuell überwacht und im Modell per Definition während der *IP* auf Null gesetzt.

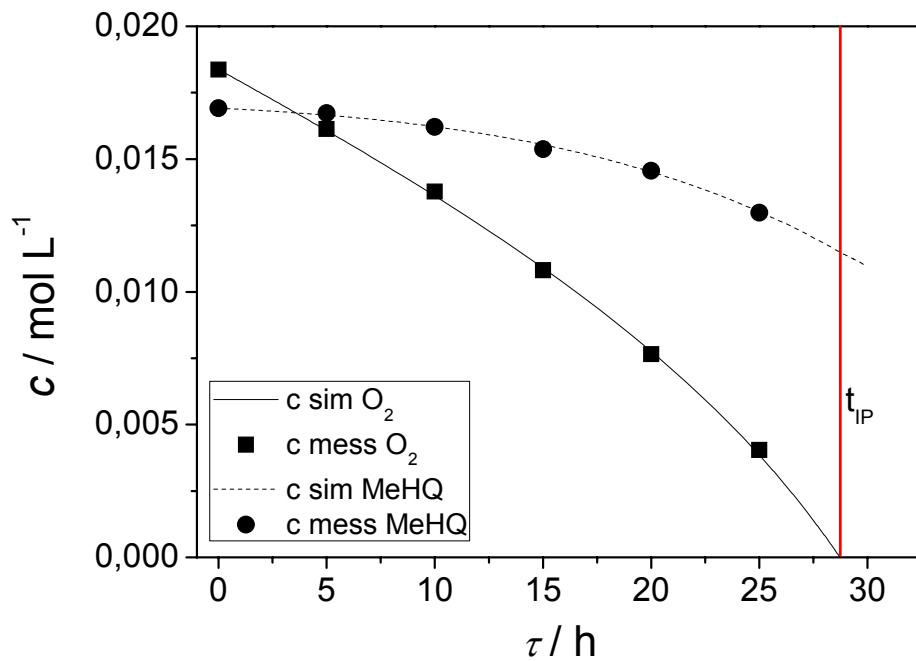


Abb. 5-5 Messwerte und Simulation des Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauchs während der Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) und Luftsättigung bei 80 °C.

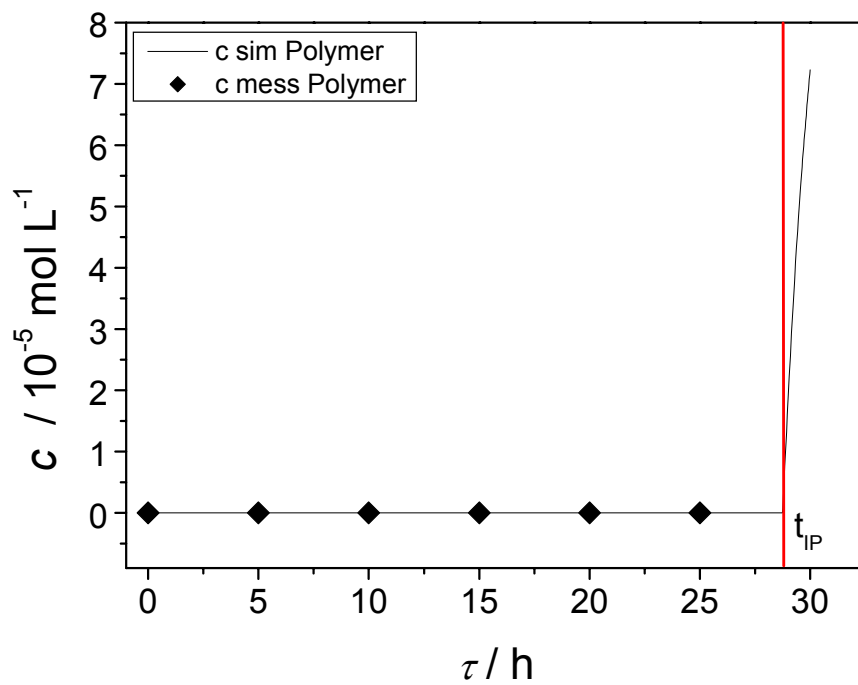


Abb. 5-6 Messwerte und Simulation des Polymergehaltes während der Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) und Luftsättigung bei 80 °C.

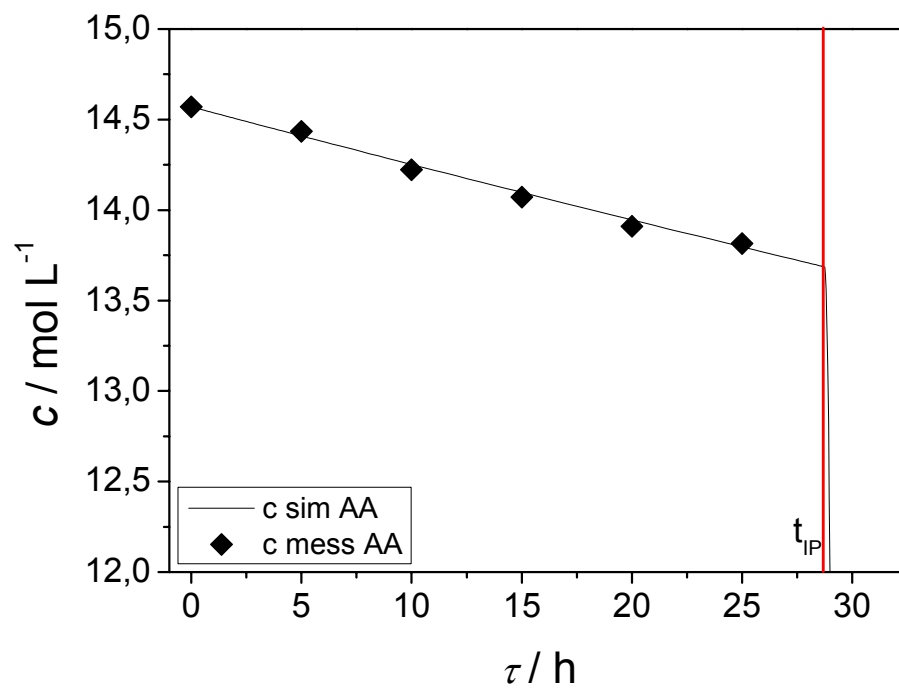


Abb. 5-7 Messwerte und Simulation des Acrylsäureverbrauchs während der Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) und Luftsättigung bei 80 °C.

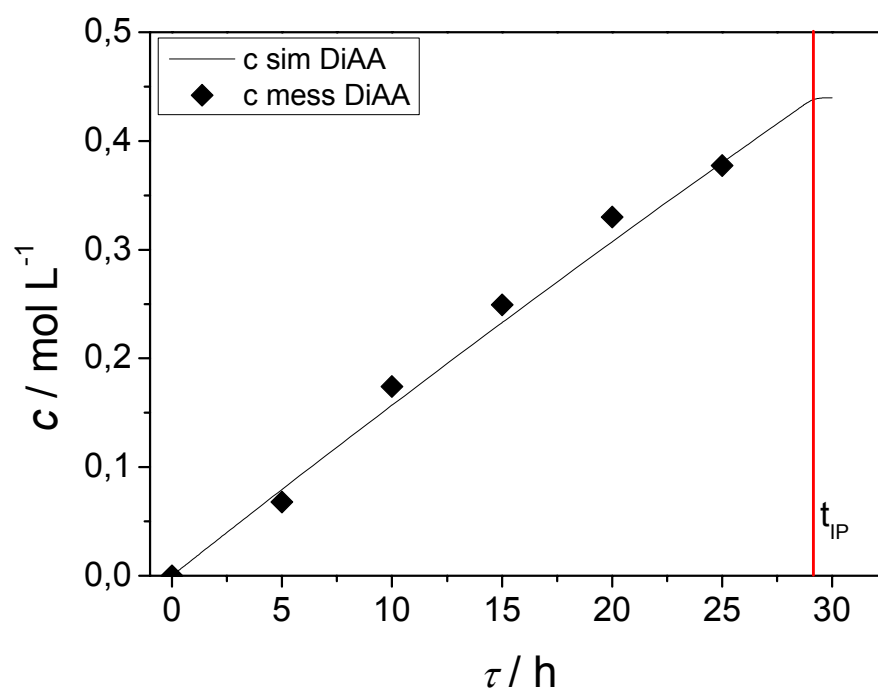


Abb. 5-8 Messwerte und Simulation der Diacrylsäurebildung während der Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) und Luftsättigung bei 80 °C.

---

Um ein grundlegendes Verständnis für die Stabilisierungsmechanismen im System Acrylsäure / MeHQ / Sauerstoff entwickeln zu können, wurde der Verbrauch der Stabilisatoren MeHQ und Sauerstoff während der Inhibierungsperiode von Acrylsäure näher untersucht. Hierzu wurden Experimente zur Bestimmung des Stabilisatorverbrauchs in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln durchgeführt. Messungen in einem erweiterten Parameterbereich gegenüber vorangegangenen Arbeiten haben gezeigt, dass der Stabilisatorverbrauch bei Temperaturen oberhalb von 70 °C nicht mit einer Kinetik pseudo Nullter Ordnung beschrieben werden kann. Der Stabilisatorverbrauch ist nicht linear, sondern beschleunigt sich mit zunehmender Reaktionszeit. Diese Beschleunigung konnte auf den Zerfall von während des Inhibierungsprozesses gebildeten Peroxyden zurückgeführt werden. Es kommt zu einer additiven Radikalbildung. Die getroffenen Vereinfachungen gelten somit nur für kurze Reaktionszeiten und einen damit verbundenen geringen Stabilisatorumsatz. Der von Kurland vorgeschlagene Mechanismus muss um die in Abb. 5-4 beschriebenen Reaktionen erweitert werden. Durch mechanistische Überlegungen des Stabilisierungsprozesses konnte ein Modell erstellt werden, welches nicht nur die Stabilisierungsmechanismen, sondern auch die additive Bildung von Alkoxyradikalen und die Bildung von Diacrylsäure während der Inhibierungsperiode berücksichtigt. Beim Zerfall der Peroxyde handelt es sich um einen autokatalytischen Mechanismus. Es kommt zu einer Zunahme der Radikalkonzentration im System, welche den Sauerstoffverbrauch mit zunehmender Inhibierungsperiode beschleunigt. Der Term  $\sqrt{c(I)}$  aus Gl. 3-5. kann bei Temperaturen oberhalb von 70 °C nicht mehr als konstant betrachtet werden. Durch eine mathematischen Simulation mittels der Software Presto<sup>®</sup>-Kinetics konnte der vorgeschlagenen Mechanismus bestätigt und die Messdaten qualitativ abgebildet werden. Weiterhin wurde aufgrund der Messergebnisse eine weitere Reaktion, der radikalischen MeHQ-Abbau im Modell ergänzt. Resultat der Forschungsarbeiten ist ein Mechanismus, welcher die Reaktionen während der Inhibierungsperiode von MeHQ stabilisierter Acrylsäure abbildet und diese qualitativ beschreibt.

## 5.2. IP-Bestimmung von Acrylsäure via isoperibol betriebener Reaktoren

Mittels isoperibol betriebener Reaktoren besteht die Möglichkeit der genauen Untersuchung der Einflussparameter auf die Inhibierungsperiode in einem geschlossenen System. In [Sch-1999], [Egh-2007] und [Bra-2008] wurde bereits gefunden, dass die Inhibierungsperiode von Acrylsäure bei der Zugabe von Wasser sinkt. Nachfolgende Untersuchungen sollen zeigen, ob dieser *IP*-Abfall auf die Anwesenheit von Wasser, oder ob lediglich die verminderte Sauerstofflöslichkeit zurück zu führen ist. Mittels eines Separationsansatzes soll zuerst der Einfluss der gelösten Sauerstoffkonzentration auf die Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, untersucht werden. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die Inhibierungsperiode von Acrylsäure. In einem letzten Teilschritt soll mittels der gewonnenen Messergebnisse eine Quantifizierung und die Isolierung des destabilisierenden Wassereffektes erfolgen. Die Untersuchungen werden in der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt.

### 5.2.1. IP von reiner Acrylsäure in Abhängigkeit der gelösten Sauerstoffkonzentration

Die Untersuchungen der Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure in Abhängigkeit der gelösten Sauerstoffkonzentration werden bei den in Tab. 5-4 aufgeführten gelösten Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt. Der Massenanteil an gelöstem Sauerstoff wurde mittels der in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen Zusammenhänge berechnet.

Tab. 5-4 Übersicht der Sauerstoffparameter der *IP*-Bestimmung mittels isoperibol betriebener Reaktoren.

$\varphi$ ( $\text{O}_2$ ) im Sättigungsgas / % ( $\text{L L}^{-1}$ )	$w$ ( $\text{O}_2$ ) in AA / ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )
21	56,0
17	45,3
11	29,3
6	16,0
2	5,3

Bei der *IP*-Bestimmung wird ohne den Zusatz von externen Initiatoren gearbeitet. Aufgrund der geringen natürlichen Radikalbildungsrate sind die zu erwartenden Inhibierungsperioden bei üblichen Lager- und Transportbedingungen sehr hoch. Um dennoch Messungen in einer absehbaren Zeit durchführen zu können, wird bei Temperaturen von 70...100 °C gearbeitet. Die Messwerte werden im Anschluss auf Lager- und Transportbedingungen extrapoliert.

Die Inhibierungsperioden zeigen für alle Sauerstoffsättigungskonzentrationen ein nahezu exponentielles Temperaturverhalten (Abb. 5-9). Die Inhibierungsperioden nehmen bei isothermer Betrachtung, mit sinkendem gelöstem Sauerstoffgehalt kontinuierlich ab. Liegen die *IPs* bei hohen Temperaturen noch recht nahe beieinander, so kommt es bei niederen Temperaturen zu einem Auseinanderdriften der Kurven. Abb. 5-9 kann demnach in zwei Teile untergliedert werden: Im Bereich über 80 °C ist die Inhibierungsperiode in erster Linie durch die Reaktionstemperatur kontrolliert, wohingegen unterhalb von 80 °C der Einfluss der gelösten Sauerstoffmenge dominiert.

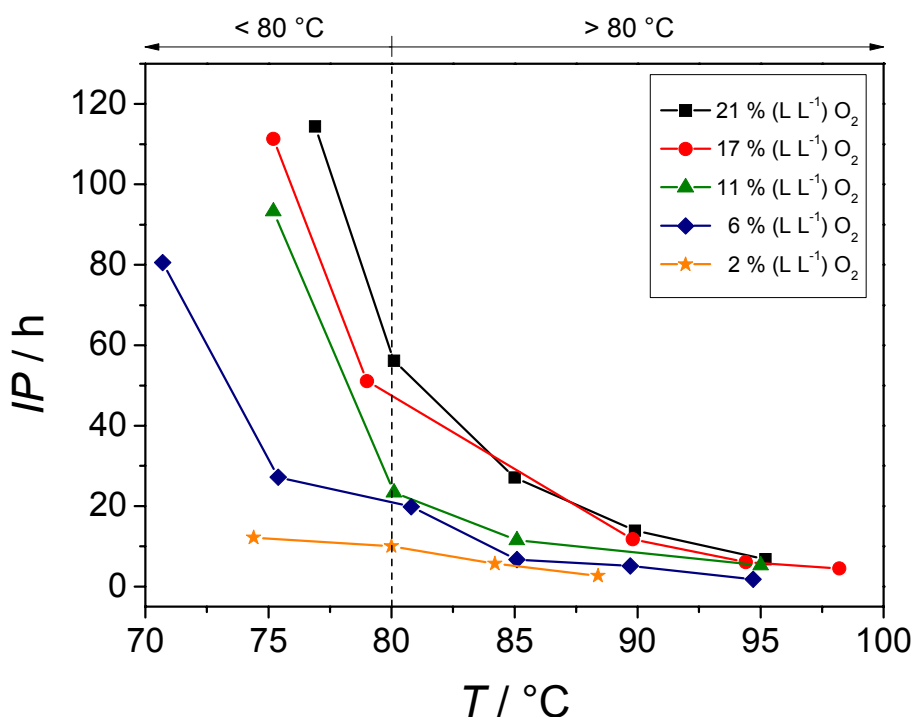


Abb. 5-9 Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen, in Abhängigkeit der Temperatur (Messwerte aus [Pfei-2009b]).

Da die Inhibierungsperiode eine gemessene Zeit ist, kann die reziproke Inhibierungsperiode mit einer Geschwindigkeitskonstanten gleichgesetzt werden. Der natürliche Logarithmus der reziproken Inhibierungsperiode kann somit arrheniusanalog gegen die reziproke Temperatur aufgetragen werden. Abb. 5-10 zeigt, dass die Arrheniusabhängigkeit als erfüllt angesehen werden kann. Die reziproken Inhibierungsperioden zeigen ein lineares Verhalten. Mittels der in Tab. 5-5 angegebenen Parameter für die Arrheniusbeziehung können Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren bestimmt werden. Bei diesen handelt es sich um Bruttowerte für alle Reaktion während der Inhibierungsperiode (Radikalbildung, Inhibierungsreaktion, Diacrylsäurebildung etc.). Der Verlauf der Bruttoaktivierungsenergien ist in Abb. 5-11 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Bruttoaktivierungsenergien mit sinkender gelöster Sauerstoffkonzentration immer weiter abfallen. Tab. 5-6 zeigt die berechneten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren.



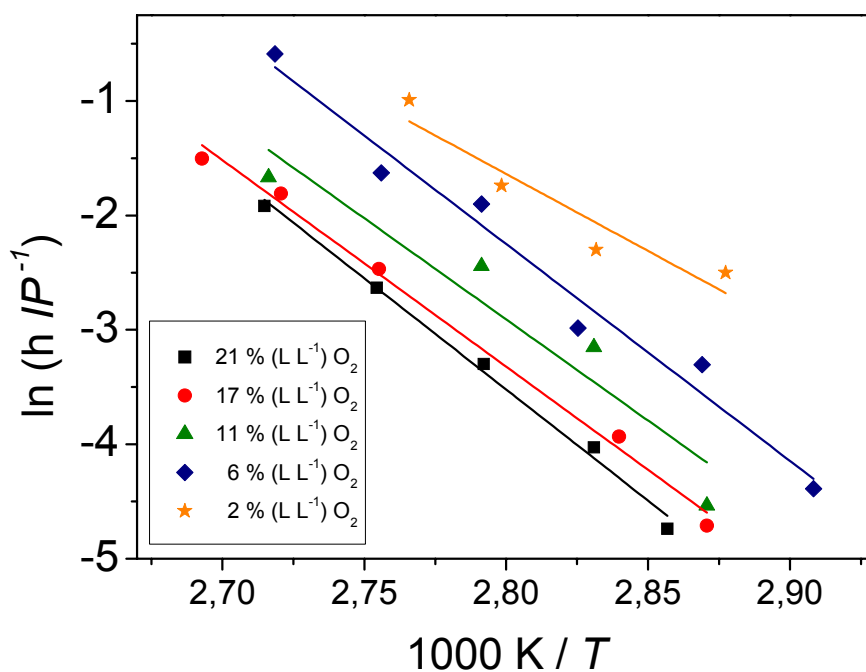


Abb. 5-10 Arrheniusauftragung der reziproken Inhibierungsperiode von reiner Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009b]).

Tab. 5-5 IP-Arrheniusparameter für Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen.

$w(\text{O}_2)$ in AA / ppm (g g <sup>-1</sup> )	Steigung / K	y-Achsenabschnitt
56,0	-19,4	50,9
45,3	-18,1	47,2
29,3	-17,7	46,6
16,0	-19,0	50,8
5,3	-13,5	36,1

Tab. 5-6 Brutto  $E_A$  und  $A$  für Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen.

$w(\text{O}_2)$ in AA / ppm (g g <sup>-1</sup> )	$E_A$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$A$
56,0	162	$1,3 \cdot 10^{22}$
45,3	150	$3,2 \cdot 10^{20}$
29,3	147	$1,7 \cdot 10^{20}$
5,3	112	$4,5 \cdot 10^{15}$

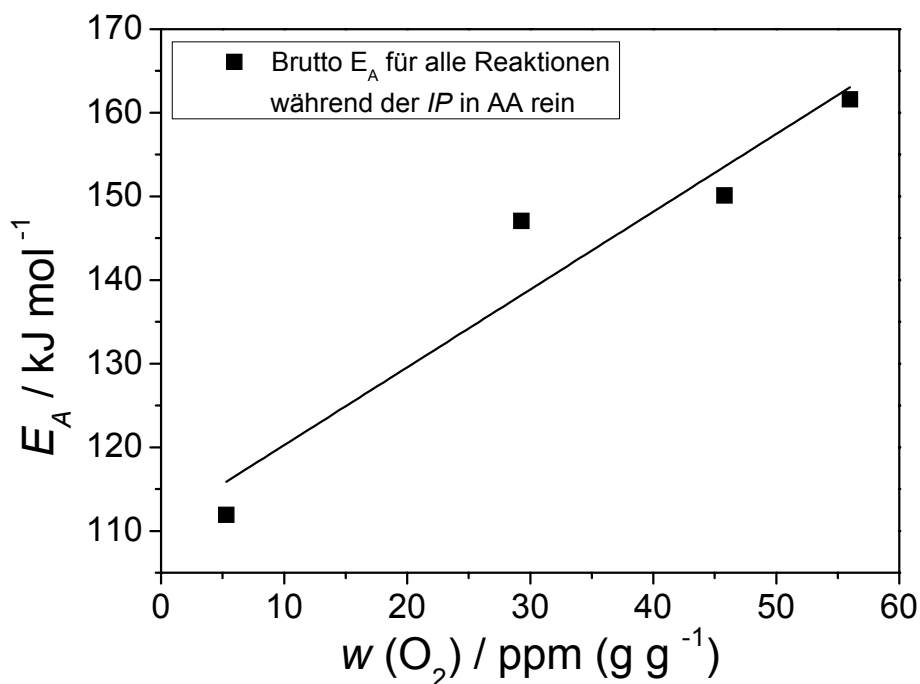


Abb. 5-11 Bruttoaktivierungsenergie für alle Reaktionen während der *IP* von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, in Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffanteils (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009b]).

Um die Inhibierungsperioden von den hohen Reaktionstemperaturen auf Lager- und Transporttemperaturen von 20...50 °C extrapolieren zu können, wird ebenfalls die Arrheniusbeziehung verwendet. Die auf diese Weise extra- bzw. interpolierte minimale Inhibierungsperiode  $IP_x$  (mit Index  $x$  = Temperatur) kann als sicherheitstechnische Kenngröße gehandhabt werden. Im Folgenden wurden die Werte  $IP_{35}$ ,  $IP_{50}$ ,  $IP_{65}$  und  $IP_{80}$  als sicherheitstechnisch relevante Größen bestimmt. Diese beschreiben jeweils die minimale Inhibierungsperiode bei der Handhabung von Acrylsäure, solange eine Temperaturgrenze bei der Handhabung von 35, 50, 65 bzw. 80 °C nicht überschritten wird. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei langen Inhibierungsperioden die Reaktivität des Systems, bedingt durch eine vermehrte Bildung von Diacrylsäure abnimmt. Die berechneten  $IP_{35}$ - und  $IP_{50}$ -Werte im Bereich für Lagerung und Transport können somit für die Handhabung als sicher angesehen werden.

In Tab. 5-7 sind die extra- und interpolierten Inhibierungsperioden für die vermessenen Systeme aufgeführt. Es zeigt sich deutlich der Temperatureinfluss auf die Stabilität. Während bei Temperaturen um 35 °C die Stabilität noch bei mehreren Monaten bis Jahren liegt, so liegt diese bei 80 °C nur noch im Bereich von wenigen Stunden. Selbiges gilt auch für die Stabilitätsverläufe bei sinkender gelöster Sauerstoffkonzentration. Im Bereich der Handhabungsbedingungen (35 °C) während Lagerung und Transport herrscht ein eher geringes Sicherheitsrisiko vor. Der dargestellte Grenzbereich von 80 °C und gelösten Sauerstoffkonzentrationen von 5,3 – 16 ppm (g g<sup>-1</sup>) entspricht in etwa den Bedingungen wie

sie während der Produktion von Acrylsäure vorherrschen. Hierbei wird bewusst mit Magerluft als Sättigungsgas gearbeitet, um explosionsfähigen Dampf / Luftgemischen vorzubeugen. Da Acrylsäure während der Inhibierungsperiode an gelöstem Sauerstoff verarmt, muss dieser in der Praxis möglichst durch eine kontinuierliche Sättigung nachgeliefert werden um eine Polymerisation möglichst lange zu verhindern. In Lagertanks wird dies durch eine regelmäßige Umwälzung des Tankinhaltes oder durch spezielle gasinduzierte Mischsysteme erreicht [Zeh-2007].

Tab. 5-7 Extra- und interpolierte Inhibierungsperioden im Bereich von 35...80 °C für Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen.

w (O <sub>2</sub> ) in AA / ppm (g g <sup>-1</sup> )	IP <sub>35</sub> / d	IP <sub>50</sub> / d	IP <sub>65</sub> / d	IP <sub>80</sub> / d	IP <sub>80</sub> / h
56,0	8066	432	29,9	2,6	62,5
45,3	3569	235	19,7	2,0	49,1
29,3	2010	140	12,4	1,3	32,2
16,0	1830	105	7,8	0,7	17,3
5,3	86	11	1,8	0,3	7,9

Der Stabilitätsabfall für reine Acrylsäure bezogen auf Temperatur und gelösten Sauerstoffgehalt, kann verdeutlichend durch die Einführung eines sog. Stabilitätsgrades beschrieben werden. Als Referenz dient reine Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ mit 56 ppm (g g<sup>-1</sup>) gelöstem Sauerstoff. Zur Berechnung des Stabilitätsgrades ( $\eta$ ) wird der Quotient aus der Inhibierungsperiode von Acrylsäure bei einem definierten gelösten Sauerstoffanteil und der Referenz gebildet.

$$\eta(T) \Big|_{\text{AA rein, 200 ppm (g g}^{-1}\text{) MeHQ}} = \frac{IP(T)_{x \text{ ppm (g g}^{-1}\text{) O}_2}}{IP(T)^{\ominus}_{56 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{) O}_2}} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Für die Referenz ist somit temperaturunabhängig ein Stabilitätsgrad von  $\eta = 1$  definiert. Weiterhin besteht die Möglichkeit durch Differenzenbildung der einzelnen Stabilitätsgrade, den prozentualen IP-Abfall zur Referenz zu ermitteln:

$$A_{IP} / \% = \frac{IP^{\ominus} - IP}{IP^{\ominus}} \cdot 100 = (1 - \eta) \cdot 100. \quad \text{Gl. 5-2}$$

Die berechneten Stabilitätsgrade sind in Abb. 5-12 dargestellt. Der berechnete IP-Abfall ist aus Tab. 5-8 zu entnehmen.

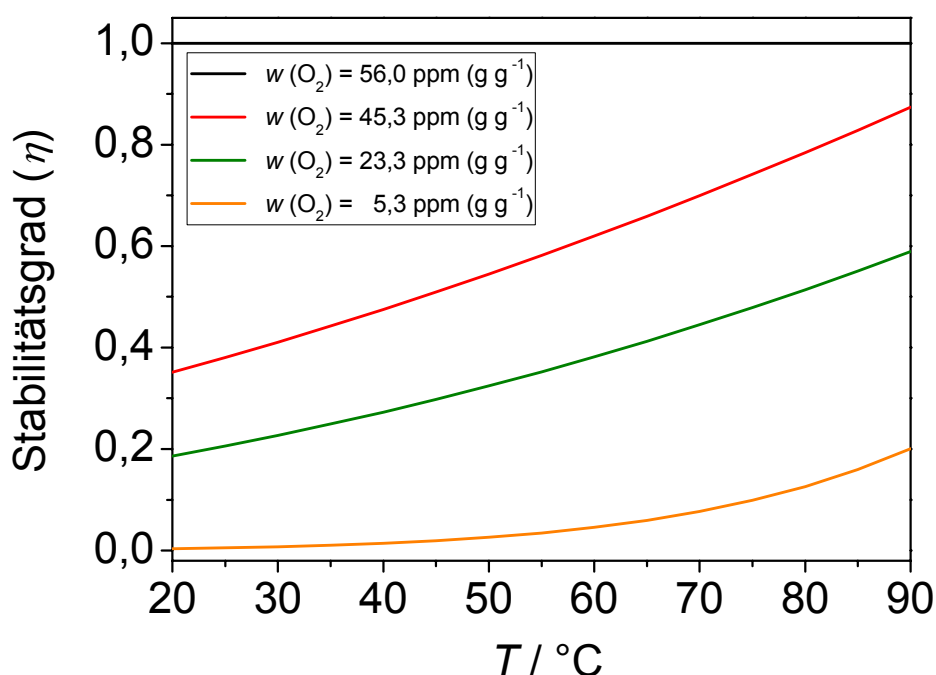


Abb. 5-12 Stabilitätsgrade von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen in Abhängigkeit der Temperatur (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009b]).

Tab. 5-8 *IP*-Abfall von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen gegenüber Acrylsäure rein stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ mit  $w(\text{O}_2) = 56,0 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

$T / ^\circ\text{C}$	<i>IP</i> -Abfall / % $w(\text{O}_2) = 45,3 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$	<i>IP</i> -Abfall / % $w(\text{O}_2) = 29,3 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$	<i>IP</i> -Abfall / % $w(\text{O}_2) = 5,3 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$
20	64,8	81,4	99,6
30	58,9	77,3	99,2
40	52,5	72,7	98,5
50	45,5	67,6	97,4
60	38,0	61,8	95,4
70	30,0	55,5	92,3
80	21,6	48,6	87,4
90	12,6	41,1	79,9

Die Stabilitätsgrade sinken mit abnehmender Temperatur gegenüber der Referenz immer weiter ab. Bei hohen Temperaturen wird somit die *IP* durch die Temperatur kontrolliert, bei niedrigen Temperaturen eher durch die gelöste Stabilisatorkonzentration. Weiterhin ändert sich der Kurvenverlauf von annähernd linear bei  $w(\text{O}_2) = 45,3 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$  zu einem gekrümmten

Kurvenverlauf bei  $w(\text{O}_2) = 5,3 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ . Dies ist auf den Zerfall von gebildeten Peroxyden zurückzuführen. Der Zerfall der Peroxyde findet bei allen gelösten Sauerstoffkonzentration gleichermaßen statt. Jedoch können bei höheren gelösten Sauerstoffkonzentrationen die gebildeten Radikale über einen längeren Zeitraum abgefangen werden. Dies führt zu einem gleichmäßigeren, nahezu linearen Abfall der Stabilität. Bei niederen gelösten Sauerstoffkonzentrationen kann besonders bei höheren Temperaturen eine effektive Inhibierung nur kurz aufrechterhalten werden, was zu einem besonders ausgeprägten Destabilisierungseffekt führt.

Um Inhibierungsperioden und Stabilitätsgrade für Acrylsäure im gesamten Bereich von 0 bis 56 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) an gelöstem Sauerstoff berechnen zu können, besteht die Möglichkeit der empirischen Korrelation von  $IP$  und gelöstem Sauerstoffgehalt. Hierzu werden die extra- und interpolierten Inhibierungsperioden gegen die gelöste Sauerstoffkonzentration aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Werte sehr gut mit einer Potenzfunktion der Form  $IP = \alpha \cdot w(\text{O}_2)^\beta$  angepasst werden können. Abb. 5-13 zeigt den potentiellen Zusammenhang der Inhibierungsperiode von der gelösten Sauerstoffkonzentration.

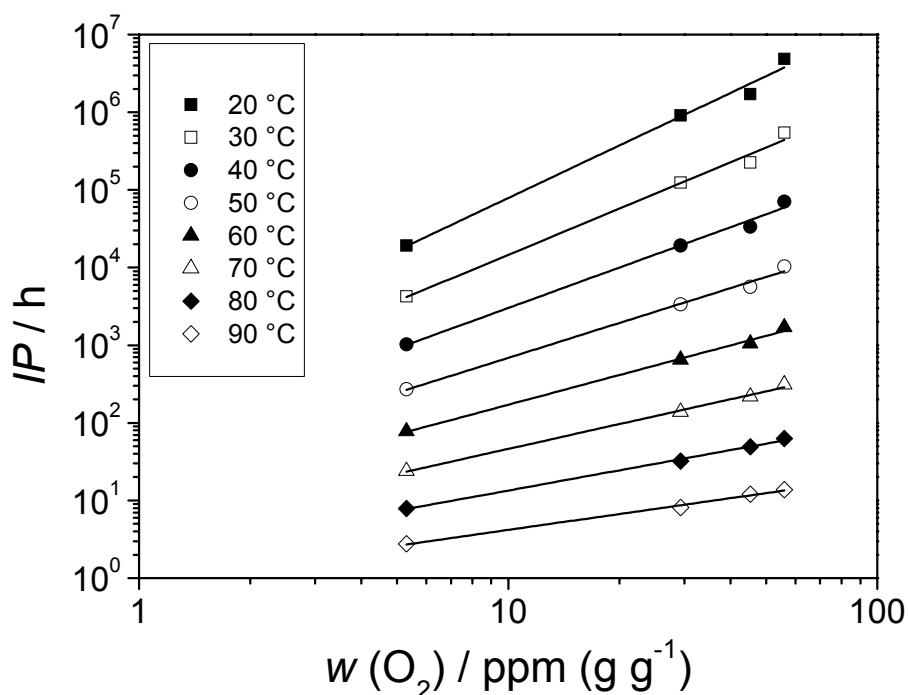


Abb. 5-13 Potentielle Korrelation der extra- und interpolierten Inhibierungsperioden von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen im Temperaturbereich von 20...90 °C in logarithmischer Auftragung (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009b]).

In Abb. 5-14 ist dieser Zusammenhang nochmals beispielhaft in einem Bereich von 70...95 °C dargestellt.

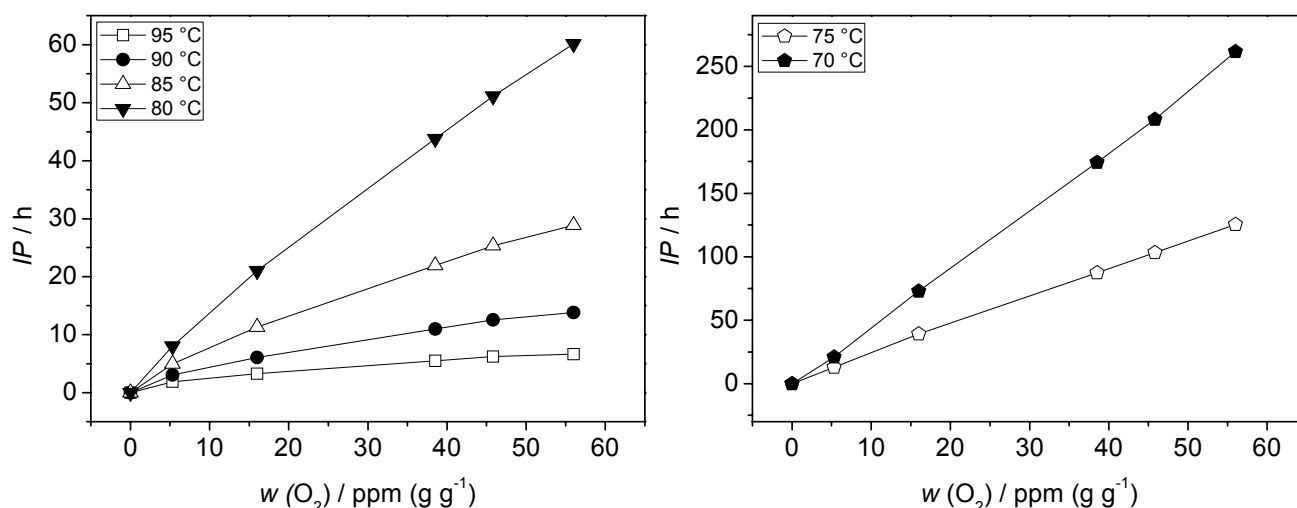


Abb. 5-14 Potentielle Korrelation der extra- und interpolierten Inhibierungsperioden von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffanteilen im Temperaturbereich von 70...95 °C (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009b]).

Die  $IP$ -Korrelationen oberhalb von 70 °C krümmen sich zu niedrigen gelösten Sauerstoffanteilen. Wäre der Stabilisatorverbrauch linear, so würde auch der Zusammenhang zwischen  $IP$  und gelöstem Sauerstoffanteil einer Geraden folgen. Somit bestätigen die Messungen in den isoperibol betriebenen Reaktoren auch die Stabilisatorverbrauchsmessungen in den kontinuierlichen Rührkesseln und die mathematische Simulation.

Um eine Korrelation zwischen der Inhibierungsperiode, dem gelösten Sauerstoffgehalt und der Temperatur herleiten zu können, werden nun die Fitparameter der Potenzfunktionen als Funktion der Temperatur dargestellt (Abb. 5-15).

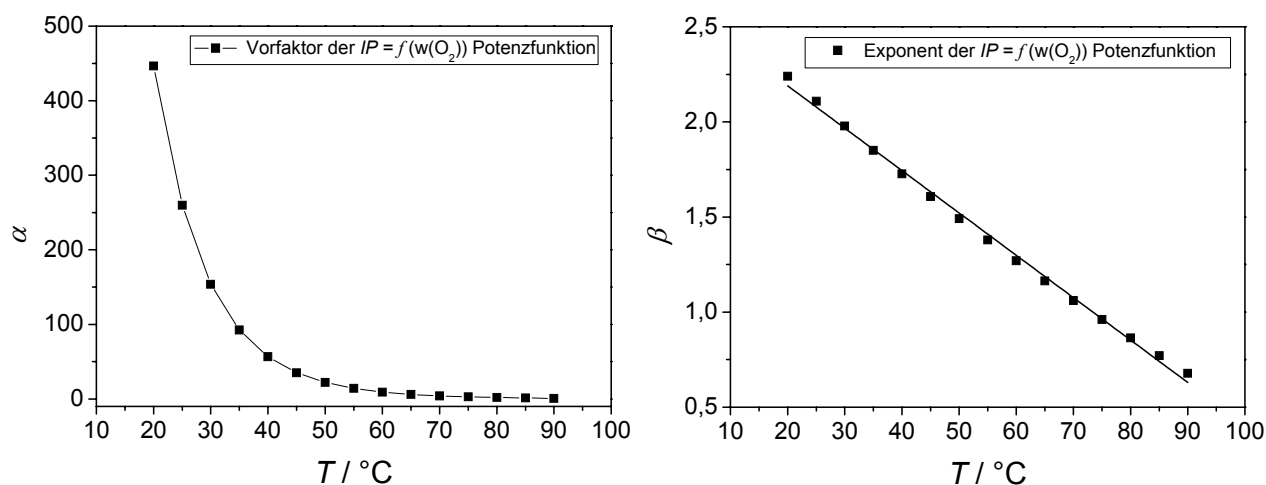


Abb. 5-15 Extrapolation der Vorfaktoren und Exponenten der Fitfunktionen  $IP = f(w(O_2))$  als Funktion der Temperatur.

Ergebnis der Extrapolation ist ein exponentieller Zusammenhang für die Vorfaktoren, sowie ein linearer Zusammenhang für die Exponenten der Potenzfunktion  $IP = f(w(O_2))$ .

Für den Vorfaktor  $\alpha$  gilt:  $\alpha = 2118,5 \cdot \exp(-0,0887 \cdot T / ^\circ C)$

Für den Exponenten  $\beta$  gilt:  $\beta = -0,0223 \cdot T / ^\circ C + 2,6355$

Die ermittelten mathematischen Zusammenhänge für die Vorfaktoren und Exponenten können nun in den Potenzansatz  $IP = \alpha \cdot w(O_2)^\beta$  eingesetzt werden. Es folgt zur empirischen Berechnung der  $IP = f(w(O_2), T)$  folgender Ausdruck:

$$IP / h = (2119 \cdot \exp(-0,09 \cdot T / ^\circ C)) \cdot w(O_2)^{(-0,02 \cdot T / ^\circ C + 2,64)} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Mittels einer dreidimensionalen Auftragung von Gl. 5-3 (Abb. 5-16 und Abb. 5-17) kann die Inhibierungsperiode von Acrylsäure (200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ), als Funktion von Temperatur und gelöster Sauerstoffkonzentration dargesetzt werden.

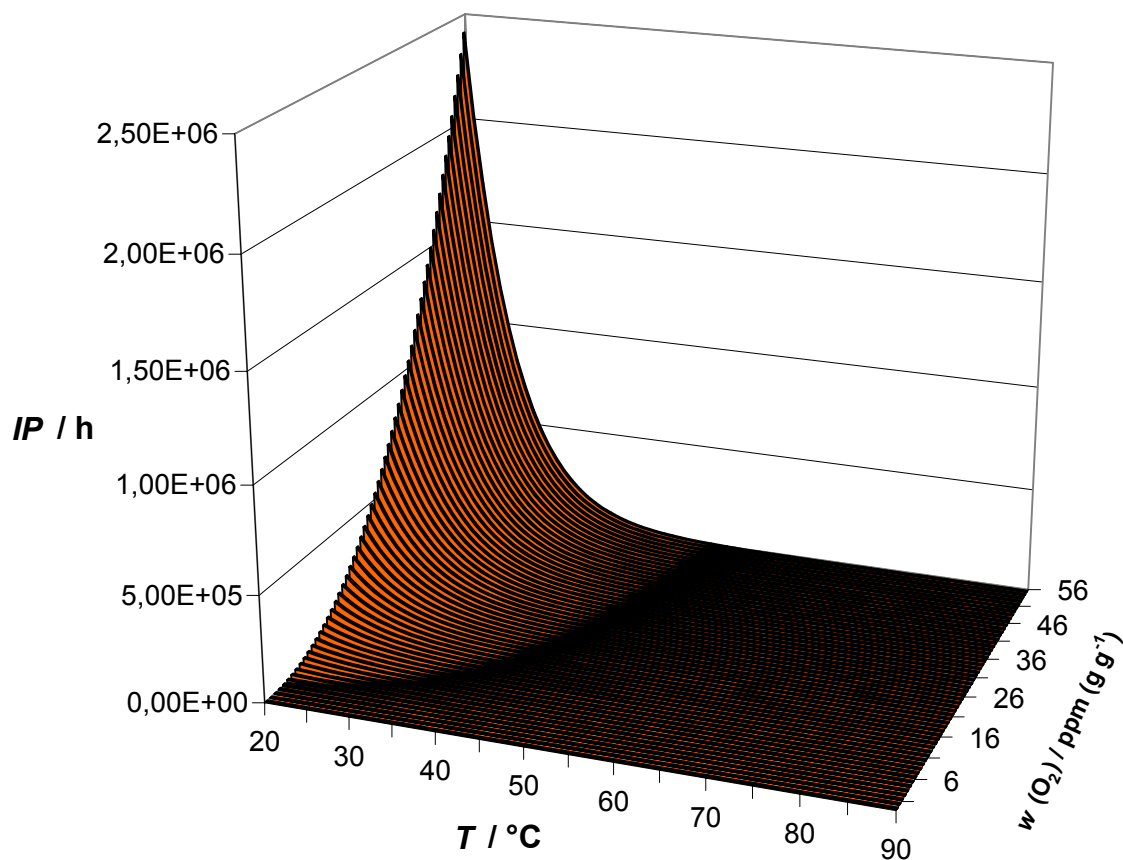


Abb. 5-16 Inhibierungsperiode von Acrylsäure (200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ) in Abhängigkeit der Temperatur und der gelösten Sauerstoffkonzentration.

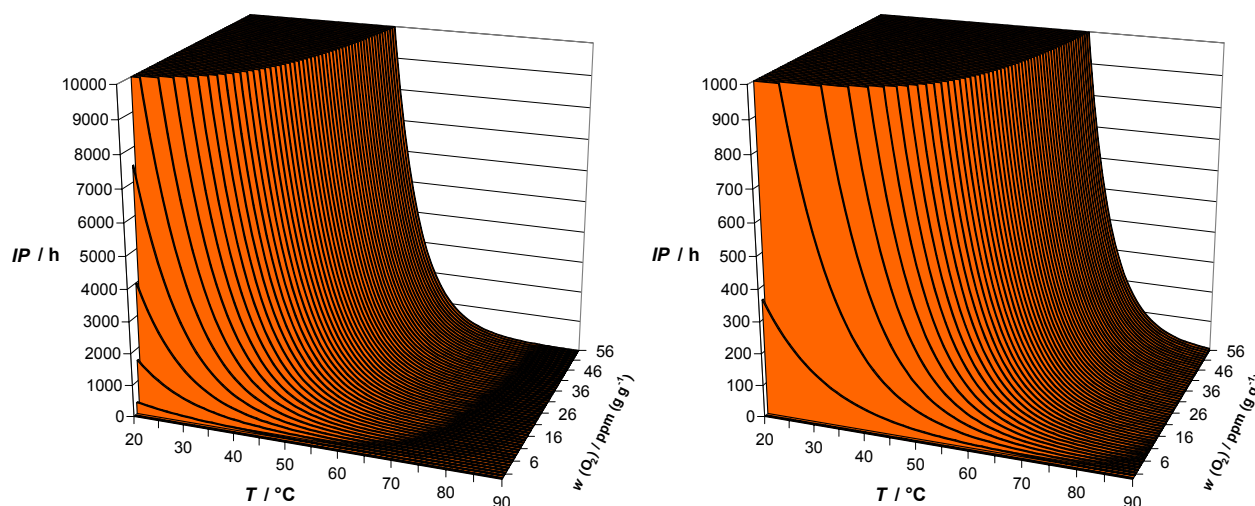


Abb. 5-17 Inhibierungsperiode von Acrylsäure (200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ) in Abhängigkeit der Termepratur und der gelösten Sauerstoffkonzentration (Ausschnitte aus Abb. 5-16: Links  $IP_{\max} = 10\,000$  h, rechts  $IP_{\max} = 1000$  h.).

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass die Stabilität von Acrylsäure deutlich vom gelösten Sauerstoffgehalt abhängt. Die reziproke Inhibierungsperiode von Acrylsäure folgt einem Arrheniusverhalten, welches die Extrapolation auf Lager- und Transportbedingungen ermöglicht. Niedrige gelöste Sauerstoffkonzentrationen führen analog zu niedrigeren  $IP$ s. Dies wird auch in der Betrachtung der bestimmten Bruttoaktivierungsenergien deutlich. Diese sinken von 162 kJ mol<sup>-1</sup> bei Luftsättigung bis auf 112 kJ mol<sup>-1</sup> bei Magerluftsättigung mit 2 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub> im Sättigungsgas ab. Eine Polymerisation ist bei niedrigeren Aktivierungsenergien bevorzugt. Zum Sauerstoffeinfluss kommt zudem ein starker Temperatureinfluss. Dies wird bei der Betrachtung der ermittelten Stabilitätsgrade besonders deutlich. Besonders in einem Temperaturbereich oberhalb von 80 °C kommt es zu einem schnellen  $IP$ -Abfall. Dies bestätigt die Messungen des Sauerstoffverbrauchs und die mathematische Simulation. Die Stabilität von Acrylsäure bezogen auf die Temperatur kann in zwei Teilbereiche untergliedert werden. Oberhalb von 80 °C wird die Stabilität vom Zerfall der gebildeten Peroxyde kontrolliert, unterhalb von 80 °C hingegen von der maximal gelösten Sauerstoffkonzentration. Die Bildung von Alkoxyradikalen führt wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben nicht nur zu einem erhöhten Sauerstoff-, sondern auch zu einem erhöhten MeHQ-Verbrauch. Umso größer die gelöste Sauerstoffkonzentration ist, umso mehr Peroxyde können gebildet werden. Diese sind wiederum in der Lage zu zerfallen. Dem zu Folge ist der Einfluss durch die additive Radikalbildung bei hoher gelöster Sauerstoffkonzentration prozentual stärker ausgeprägt. Bei niedrigen Temperaturen hingegen sind in allen Fällen die gebildeten Peroxyde stabil. Die Inhibierungsperiode wird nun alleinig durch die gelöste Stabilisatorkonzentration beeinflusst. Zur Interpolation der Inhibierungsperiode zwischen den Extramwerten 0 und 56 ppm (g g<sup>-1</sup>) Sauerstoff als Funktion der Temperatur konnte eine empirische Formel, basierend auf dem Arrheniusverhalten der reziproken  $IP$  hergeleitet werden. Diese Formel



ermöglicht die sicherheitstechnische Abschätzung von Inhibierungsperioden und Stabilitätsgraden ( $\eta$ ). Mittels des Stabilitätsgrades ist eine Quantifizierung des Stabilitätsabfalls gegenüber reiner Acrylsäure (200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ) bei Luftsättigung möglich.

### 5.2.2. IP von Acrylsäure in Abhängigkeit des Wassergehaltes

Die Untersuchungen der Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure in Abhängigkeit des Wassergehaltes werden mit den in Tab. 5-4 aufgeführten, gelösten Sauerstoffanteilen durchgeführt. Verwendet wird Reinacrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ. Als Sättigungsgas wird in allen Fällen synthetische Luft mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $p = 0,21$  bar verwendet. Im Unterschied zu den in Abschnitt 5.2.1 durchgeführten Untersuchungen wird die Zusammensetzung des Sättigungsgases nicht variiert. Die Variation des gelösten Sauerstoffanteils in der Mischung erfolgt alleinig durch die Wasserzugabe und die daraus resultierende  $\text{O}_2$ -Mischlöslichkeit. Der Massenanteil an gelöstem Sauerstoff in der wässrigen Mischung wurde mittels der in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen Zusammenhänge berechnet. Die IP-Bestimmung der wässrigen Acrylsäuremischungen wird analog zu den IP-Messungen von reiner Acrylsäure, ohne den Zusatz von externen Initiatoren durchgeführt.

Abb. 5-18 Übersicht über die Wasser- und gelöste Sauerstoffanteile für die IP-Bestimmung mittels isoperibol betriebener Reaktoren bei einem Partialdruck von 0,21 bar  $\text{O}_2$  im Sättigungsgas.

$w(\text{H}_2\text{O}) / \% (\text{g g}^{-1})$	$x(\text{H}_2\text{O}) / \% (\text{mol mol}^{-1})$	$w(\text{O}_2)$ in der Mischung / ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )
0	0	56,0
5	17,4	46,3
10	30,8	39,9
20	50,0	30,8

Die bestimmten Inhibierungsperioden zeigen ebenso wie die Messungen in Abschnitt 5.2.1 ein exponentielles Temperaturverhalten (Abb. 5-19). Die Inhibierungsperioden nehmen bei isothermer Betrachtung, mit steigendem Wassergehalt kontinuierlich ab. Aus diesem Grund sind auch bei niedrigeren Temperaturen noch IP-Messungen in wässrigen Acrylsäurelösungen möglich. Bei hohen Temperaturen liegen die Inhibierungsperioden noch recht nahe bei einander. Die Messkurven spalten sich mit abnehmender Temperatur immer weiter auf. Analog zu Abb. 5-9 kann auch Abb. 5-19 in zwei Teilbereiche untergliedert werden. Im Bereich über  $80^\circ\text{C}$  ist die Inhibierungsperiode in erster Linie durch den Temperaturbedingten Peroxydzerfall kontrolliert, wohingegen unterhalb von  $80^\circ\text{C}$  der Einfluss des Wassers und der Einfluss der verminderten gelösten Sauerstoffmenge dominiert.

Auch die reziproken Inhibierungsperioden der wässrigen Acrylsäurelösungen folgen einem Arrheniusverhalten. Die Arrheniusabhängigkeit ist in Abb. 5-20 dargestellt. Mittels der Arrheniusbeziehung können auch hier die kinetischen Bruttoparameter  $E_A$  und  $A$  für alle Reaktionen während der  $IP$  bestimmt werden. Weiterhin ist eine Extrapolation der Inhibierungsperioden auf niedrigere Temperaturen (Lager- und Transportbedingungen) möglich.

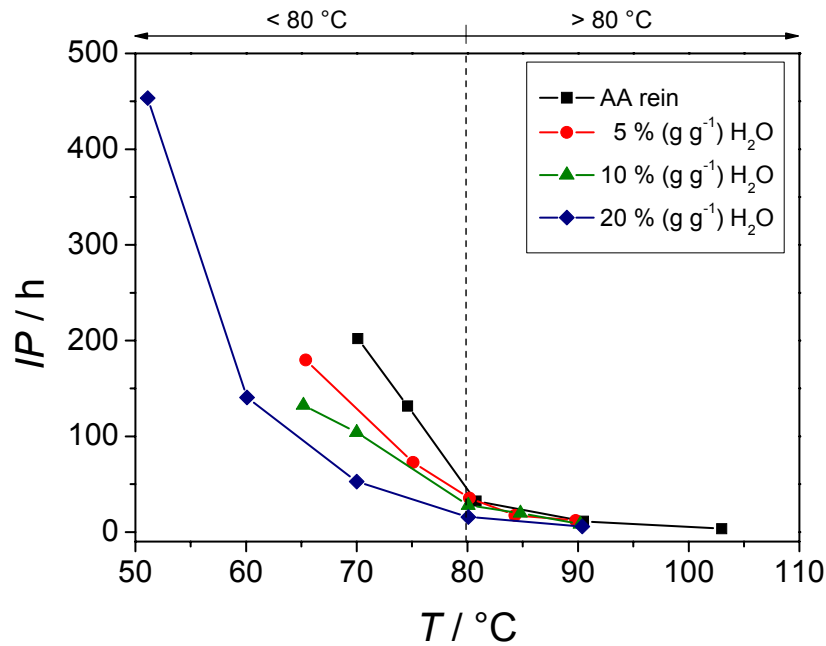


Abb. 5-19 Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei anfänglicher Luftsättigung, in Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur (Messdaten aus [Pfe-2009a]).

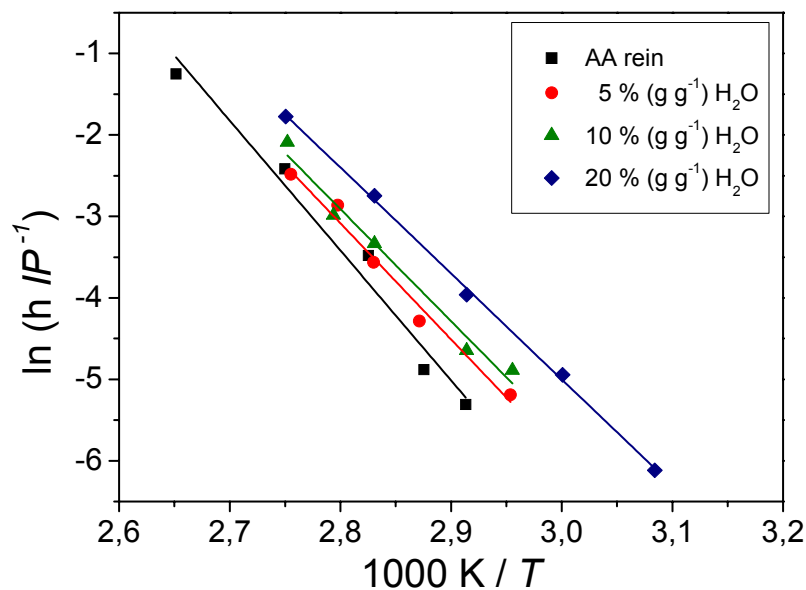


Abb. 5-20 Arrheniusauftragung der reziproken Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei anfänglicher Luftsättigung, in Abhängigkeit des Wassergehaltes (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009a]).

Tab. 5-9 Arrheniusparameter für wässrige Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei anfänglicher Lüftsättigung.

$w(\text{H}_2\text{O})$ in AA / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	Steigung / K	y-Achsenabschnitt
0	-16,4	42,5
5	-14,3	36,9
10	-13,8	35,6
20	-13,0	34,0

Die Bruttoaktivierungsenergien für alle Reaktionen während der *IP* von wässriger Acrylsäure sinken mit steigendem Wassergehalt kontinuierlich ab. Dies spiegelt die ermittelten Inhibierungsperioden wieder. Die Polymerisationsneigung nimmt mit sinkender Aktivierungsenergie zu. Auffallend ist der starke *IP*-Abfall von reiner Acrylsäure zur 5 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wassermischung. Dies deutet darauf hin, dass bereits kleinste Mengen an Wasser einen deutlichen destabilisierenden Effekt bewirken. Ist der destabilisierende Effekt erst einmal eingetreten, verhält sich der Abfall der Aktivierungsenergien mit steigender Wasserkonzentration nahezu linear.

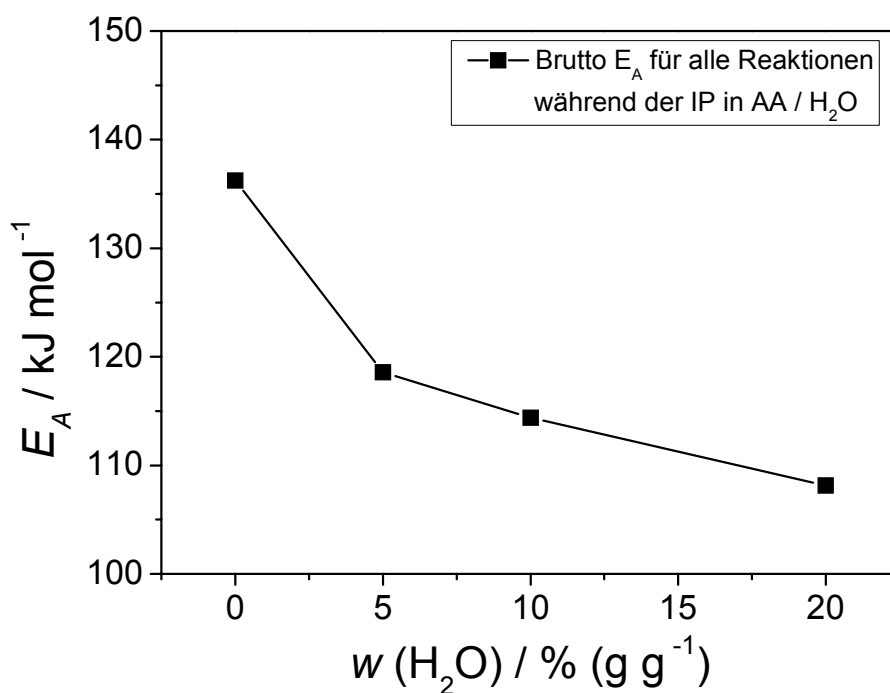


Abb. 5-21 Bruttoaktivierungsenergie für alle Reaktionen während der *IP* von wässriger Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei anfänglicher Lüftsättigung, in Abhängigkeit des Wassergehaltes (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009a]).

In Tab. 5-10 sind die bestimmten Bruttoaktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren zahlenmäßig angegeben. Beim Vergleich der Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktorn für reine Acrylsäure mit den in Abschnitt 5.2.1 ermittelten Werten ist zu beachten, dass die hier

verwendete Acrylsäure aus einer anderen Produktionscharge stammt. So können keine quantitativen Aussagen über die ermittelten Parameter getroffen werden. Vergleiche sind nur qualitativ möglich (siehe Abschnitt 4.3).

Tab. 5-10 Brutto  $E_A$  und  $A$  für wässrige Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei anfänglicher Luftsättigung.

$w(\text{H}_2\text{O})$ in AA / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$E_A$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	$A$
0	136	$2,8 \cdot 10^{18}$
5	119	$1,0 \cdot 10^{16}$
10	114	$2,9 \cdot 10^{15}$
20	108	$5,9 \cdot 10^{14}$

Die Extra- bzw. Interpolation der Inhibierungsperioden erfolgt ebenfalls mit Hilfe der Arrheniusbeziehung. Analog zu dem bereits vorgestellten Verfahren können die sicherheitstechnisch relevanten Kennzahlen  $IP_{35}$ ,  $IP_{50}$ ,  $IP_{65}$  und  $IP_{80}$  berechnet werden. Da es besonders in wässrigen Systemen durch die vermehrte Bildung von Michael-Addukten und 3-Hydroxypropionsäure bei langen Inhibierungsperioden zu einer Verminderung der Polymerisationsneigung kommt, können besonders die Werte bei tiefen Temperaturen als für Lagerung- und Transport „sicher“ angesehen werden. Tab. 5-11 zeigt die sicherheitsrelevanten Kennzahlen.

Tab. 5-11 Extra- und interpolierte Inhibierungsperioden im Bereich von 35...80 °C für wässrige Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei anfänglicher Luftsättigung, in Abhängigkeit des Wassergehaltes.

$w(\text{H}_2\text{O})$ in AA / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$IP_{35}$ / d	$IP_{50}$ / d	$IP_{65}$ / d	$IP_{80}$ / d	$IP_{80}$ / h
0	1826	155	16,3	2,1	50,1
5	520	61	8,6	1,4	34,3
10	349	44	6,7	1,2	28,4
20	150	21	3,6	0,7	16,7

Die  $IP_x$ -Werte spiegeln den deutlichen Stabilitätsverlust beim Zusatz von Wasser zu reiner Acrylsäure wieder. Besonders zu niedrigen Temperaturen hin, verstärkt sich der Wassereinfluss. Setzt man 35 °C als Handhabungstemperatur und 50 °C als bei Lager- und Transportprozessen maximale Temperaturgrenze fest so ist zu beachten, dass bei 5 % Wasseranteil ab zwei Monaten, bei 10 % Wasseranteil ab 1,5 Monaten und bei 20 % Wasseranteil bereits ab drei Wochen eine Polymerisation nicht mehr auszuschließen ist und somit das Sicherheitsrisiko ansteigt. Bei hohen Temperaturen ist zu

beachten dass eine Nachlieferung von Sauerstoff unbedingt von Nöten ist, da die Polymerisation bereits im Bereich weniger Stunden einsetzt.

Der Einfluss von Wasser auf das Stabilitätsverhalten kann auch für wässrige Acrylsäurelösungen mittels des Stabilitätsgrades ( $\eta$ ) näher beschrieben werden. Dieser berechnet sich nach demselben Prinzip wie für reine Acrylsäure mit unterschiedlichen gelösten Sauerstoffkonzentrationen. Es wird der Quotient aus der  $IP$  einer wässrigen Mischung und der  $IP$  von reiner Acrylsäure, beide unter Luftsättigung ( $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ bar}$  im Sättigungsgas) gebildet. Reine Acrylsäure bei Luftsättigung dient demnach wieder als Referenz und besitzt den Stabilitätsgrad  $\eta(T) = 1$ :

$$\eta(T) \Big|_{p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}, 200 \text{ ppm (g g}^{-1}) \text{ MeHQ}} = \frac{IP(T)_{\text{AA rein, x \% (g g}^{-1}) \text{ H}_2\text{O}}}{IP(T)_{\text{AA rein, x (H}_2\text{O)} = 0}^{\Theta}} \quad \text{Gl. 5-4}$$

Der aus den Stabilitätsgraden berechnete  $IP$ -Abfall berechnet sich für die wässrigen AA-Lösungen nach nach Gl. 5-2. und ist in Abb. 5-22 dargestellt. Im Gegensatz zu den Stabilitätsgraden für reine AA bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffkonzentrationen werden die Stabilitätsgrade für wässrige Acrylsäure durch zwei Effekte beeinflusst; die verringerte maximale Sauerstofflöslichkeit in den einzelnen Mischungen und den durch Wasser hervorgerufenen destabilisierenden Effekt.

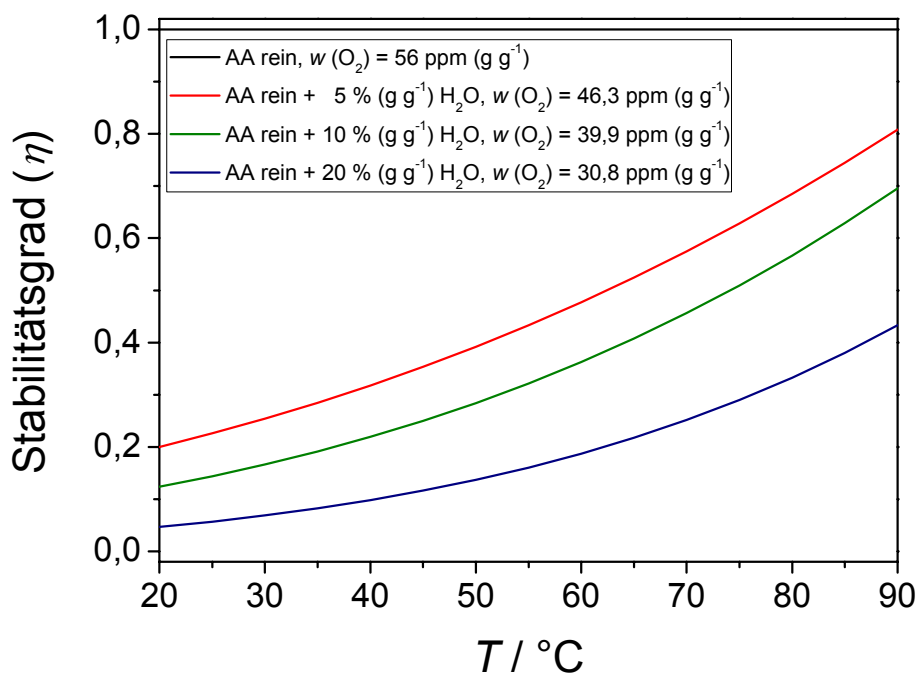


Abb. 5-22 Stabilitätsgrade von wässriger Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ im AA-Anteil, bei anfänglicher Luftsättigung, in Abhängigkeit des Wasseranteils und der Temperatur (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009a]).

Tab. 5-12 *IP*-Abfall von wässriger Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ im AA-Anteil, bei anfänglicher Luftsättigung, gegenüber Acrylsäure rein stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ mit  $w(\text{O}_2) = 56,0 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$  in Abhängigkeit der Temperatur.

$T / ^\circ\text{C}$	<i>IP</i> -Abfall / % $w(\text{O}_2) = 46,3 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ $\rightarrow 5 \% (\text{g g}^{-1}) \text{ H}_2\text{O}$	<i>IP</i> -Abfall / % $w(\text{O}_2) = 39,9 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ $\rightarrow 10 \% (\text{g g}^{-1}) \text{ H}_2\text{O}$	<i>IP</i> -Abfall / % $w(\text{O}_2) = 30,8 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ $\rightarrow 20 \% (\text{g g}^{-1}) \text{ H}_2\text{O}$
20	80,0	87,6	95,3
30	74,6	83,4	93,1
40	68,2	78,1	90,2
50	60,8	71,6	86,3
60	52,3	63,7	81,3
70	42,5	54,4	74,8
80	31,5	43,3	66,7
90	19,2	30,5	56,7

Bei der Betrachtung der Stabilitätsgrade fällt der starke Stabilitätsabfall bei Zusatz von geringern Wassermengen auf. Dieser Effekt wurde bereits aus den bestimmten Bruttoaktivierungsenergien ersichtlich. Die Stabilitätsgrade sinken analog der in Abschnitt 5.2.1 betrachteten Stabilitätsgrade mit fallender Temperatur immer weiter ab. Der relative *IP*-Abfall nimmt demnach mit fallender Temperatur zu (Tab. 5-12).

Im Gegensatz zu den Stabilitätsgraden von reiner AA zeigt sich bei wässriger AA ein von Anfang an gekrümmter Verlauf, welcher sich bei der Erhöhung der Wasserkonzentration nicht weiter ausprägt. Da eine Krümmung vermutlich auf eine Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, besteht der begründete Verdacht, dass Wasser in den Polymerisationsmechanismus eingreift. Dieser Effekt kann in einem vermehrten Zerfall von gebildeten Peroxyden oder aber auch in einer vermehrten thermischen Radikalbildung aus Acrylsäure selbst (siehe Abb. 3-3) begründet liegen. Eine weitere Möglichkeit der Destabilisierung besteht in der Ausbildung unterschiedlicher Acrylsäureassoziate (vgl. [Lab-1977]).

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Stabilität von Acrylsäure deutlich vom Wassergehalt abhängt. Die Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure folgt ebenso wie die von reiner Acrylsäure einem Arrheniusverhalten, welches die Extrapolation auf Lager- und Transportbedingungen ermöglicht. Oberhalb von 80 °C dominiert der Einfluss der zerfallenden Peroxyde die Stabilität, unterhalb von 80 °C dominiert der Wassereinfluss. Die bestimmten Inhibierungsperioden in den wässrigen Acrylsäuremischungen sinken mit steigender

---

Wasserkonzentration ab. Dies wird auch in der Betrachtung der bestimmten Bruttoaktivierungsenergien deutlich. Diese sinken von  $136 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei reiner Acrylsäure bis auf  $108 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 20 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wassergehalt ab. Bereits der Zusatz von geringen Mengen Wasser bewirkt einen deutlichen Stabilitätsverlust. Der Stabilitätsabfall von Acrylsäure in wässriger Lösung kann analog zu 5.2.1 mithilfe des Stabilitätsgrades beschrieben werden.

### 5.2.3. Quantifizierung des Wassereinflusses

Eine zentrale Aufgabe bei der Untersuchung von wässriger Acrylsäure bildet die Quantifizierung des Wassereinflusses. Bisher ist noch nicht geklärt, ob die verminderte Stabilität wässriger Acrylsäurelösungen auf die Anwesenheit von Wasser, oder nur auf die verminderte Sauerstofflöslichkeit zurückzuführen ist. Um eine Quantifizierung des Wassereffektes durchführen zu können, ist es notwendig mit normierten Werten zu arbeiten, welche die Stabilitätsunterschiede einzelner Acrylsäurechargen ausklammern. Hierfür bietet sich ein Vergleich mittels der eingeführten Stabilitätsgrade an. Da separat der Einfluss der gelösten Sauerstoffkonzentration auf die Stabilität von MeHQ stabilisierter Acrylsäure untersucht wurde, besteht die Möglichkeit den Wassereffekt durch Subtraktion der beiden in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 untersuchten Systeme zu bestimmen. Um eine Quantifizierung durchführen zu können, müssen die beiden Systeme bei gleichen gelösten Sauerstoffkonzentrationen betrachtet werden. Hierfür besteht mittels der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Interpolationsmethode die Möglichkeit zur Berechnung der Inhibierungsperioden und somit auch der Stabilitätsgrade bei den in wässriger Mischung vorliegenden gelösten Sauerstoffkonzentrationen. Die Stabilitätsgrade bei konstanten gelösten Sauerstoffkonzentrationen sind für die einzelnen wässrigen Mischungen in Abb. 5-23 dargestellt. Diese zeigt deutlich den Unterschied zwischen reiner und wässriger Acrylsäure. Die Stabilitätsgrade der wässrigen Säure liegen ganzheitlich unterhalb denen der Reinsäure. Die Temperaturmaxima sind auf  $90^\circ\text{C}$  beschränkt, da darüber hinaus eine Bestimmung der absoluten *IP* der wässrigen Mischungen nicht möglich war. Der in 5.2.2 beschriebene Effekt der starken Krümmung bei Wasserzusatz gegenüber reiner Acrylsäure kann hier sehr gut beobachtet werden. Die Fläche zwischen den Kurven (durchgezogen und gestrichelt) entspricht dem destabilisierenden „Wassereffekt“. Dieser Beitrag des Stabilitätsverlustes ist bei gleichen gelösten Sauerstoffkonzentrationen alleinig auf die Anwesenheit von Wasser zurückzuführen.

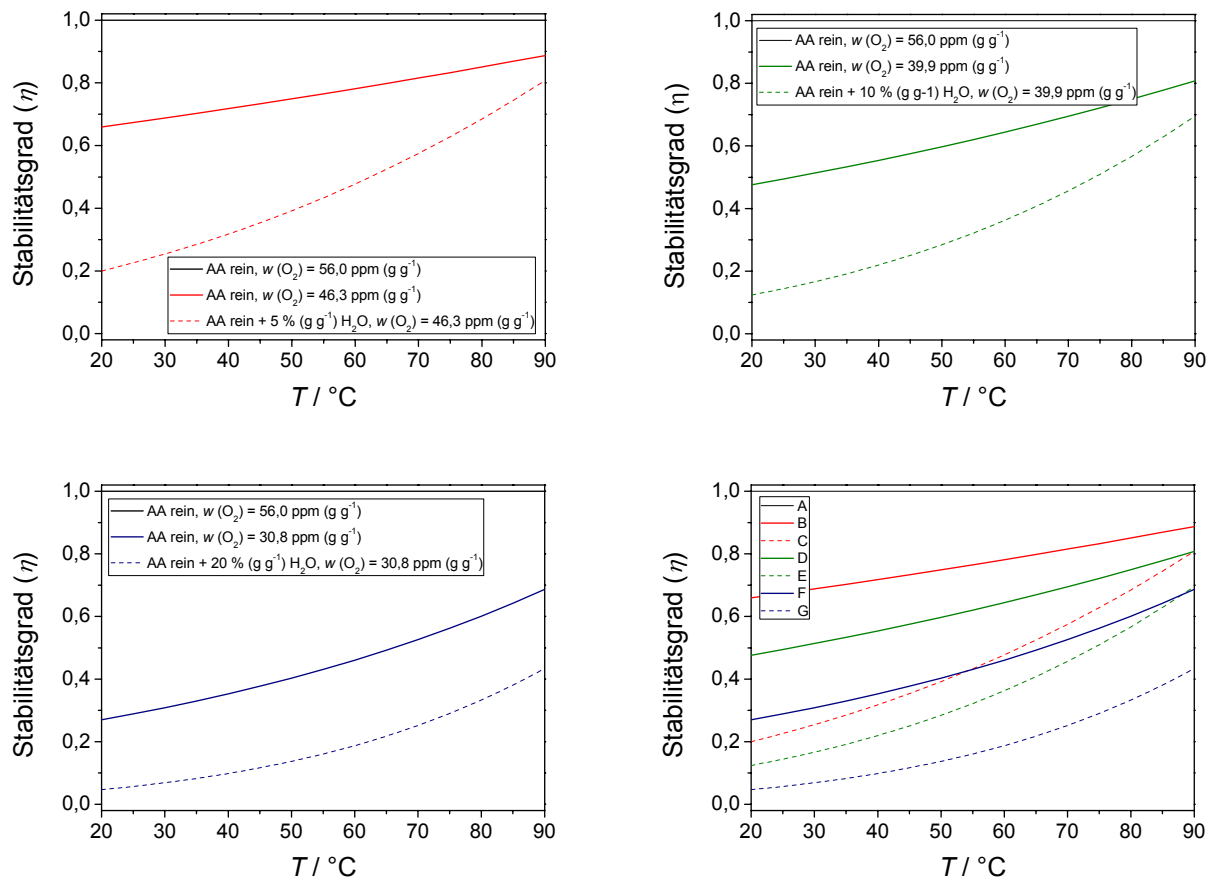


Abb. 5-23 Vergleich der Stabilitätsgrade bei gleichen gelösten Sauerstoffkonzentrationen, von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ und deren wässrigen Mischungen jeweils stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei anfänglicher Luftsättigung, in Abhängigkeit der Temperatur. (A = AA rein /  $w(\text{O}_2) = 56 \text{ ppm (g g}^{-1})$ , B = AA rein /  $w(\text{O}_2) = 46,3 \text{ ppm (g g}^{-1})$ , C = AA rein + 5 % ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  /  $w(\text{O}_2) = 46,3 \text{ ppm (g g}^{-1})$ , D = AA rein /  $w(\text{O}_2) = 39,9 \text{ ppm (g g}^{-1})$ , E = AA rein + 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  /  $w(\text{O}_2) = 39,9 \text{ ppm (g g}^{-1})$ , F = AA rein /  $w(\text{O}_2) = 30,8 \text{ ppm (g g}^{-1})$ , G = AA rein + 20 % ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  /  $w(\text{O}_2) = 30,8 \text{ ppm (g g}^{-1})$ ) (basierend auf Messwerten aus [Pfe-2009a, Pfe-2009b]).

Die Quantifizierung des Wassereffektes erfolgt über die Berechnung des  $IP$ -Abfalls gegenüber der Referenz (AA rein, 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, Luftsättigung) und zur reinen Säure mit Magerluftsättigung:

$$A_{IP}(\text{Wasser}) / \% = A_{IP}(\text{Sauerstoff}) - A_{IP}(\text{Sauerstoff} + \text{Wasser}) \quad \text{Gl. 5-5}$$

mit  $A_{IP}$ , berechnet nach Gl. 5-2.

Der berechnete Wassereffekt ist für den Temperaturbereich von 20...90 °C in Tab. 5-13 aufgeführt.



Tab. 5-13 *IP*-Abfall hervorgerufen durch den Zusatz von Wasser zu Acrylsäure rein, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ in Abhängigkeit der Temperatur.

$T / ^\circ\text{C}$	<i>IP</i> -Abfall $\rightarrow 5 \text{ \% } (\text{g g}^{-1}) \text{ H}_2\text{O}$	<i>IP</i> -Abfall $\rightarrow 10 \text{ \% } (\text{g g}^{-1}) \text{ H}_2\text{O}$	<i>IP</i> -Abfall $\rightarrow 20 \text{ \% } (\text{g g}^{-1}) \text{ H}_2\text{O}$
20	45,9	35,2	22,3
30	44,8	35,1	23,2
40	43,4	34,7	24,0
50	41,8	34,2	24,8
60	40,0	33,5	25,5
70	38,0	32,5	26,1
80	35,7	31,3	26,6
90	33,2	29,9	27,0

Es wird deutlich, dass der *IP*-Abfall über den Wassereffekt mit steigender Wasserkonzentration einen konstanten, Temperatur unabhängigen Wert anstrebt. Dieser liegt bei einer Verdünnung mit 20 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wasser bei  $25,0 \pm 1,6 \text{ \%}$ . Bei geringen Verdünnungen hingegen ist der Wassereffekt besonders bei niedrigeren Temperaturen höher ausgeprägt als bei hohen Temperaturen. Betrachtet man den Wassereffekt als Gesamtfläche zwischen den Kurven, so lässt sich feststellen, dass diese zwar mit zunehmendem Wassergehalt leicht abnimmt, jedoch ebenfalls einem konstanten Wert zustrebt (Abb. 5-24).

Tab. 5-14 Wassereffekt als prozentualer Anteil der Gesamtfläche der Graphen in Abb. 5-23.

$w (\text{H}_2\text{O}) / \text{ \% } (\text{g g}^{-1})$	<i>rel. Fläche (Wassereffekt) /</i> Flächeneinheiten	<i>Anteil an der Gesamtfläche /</i> %
0	70 (Gesamtfläche des Graphen)	100 (Gesamtfläche des Graphen)
5	21,75	31,07
10	19,35	27,64
20	18,17	25,96

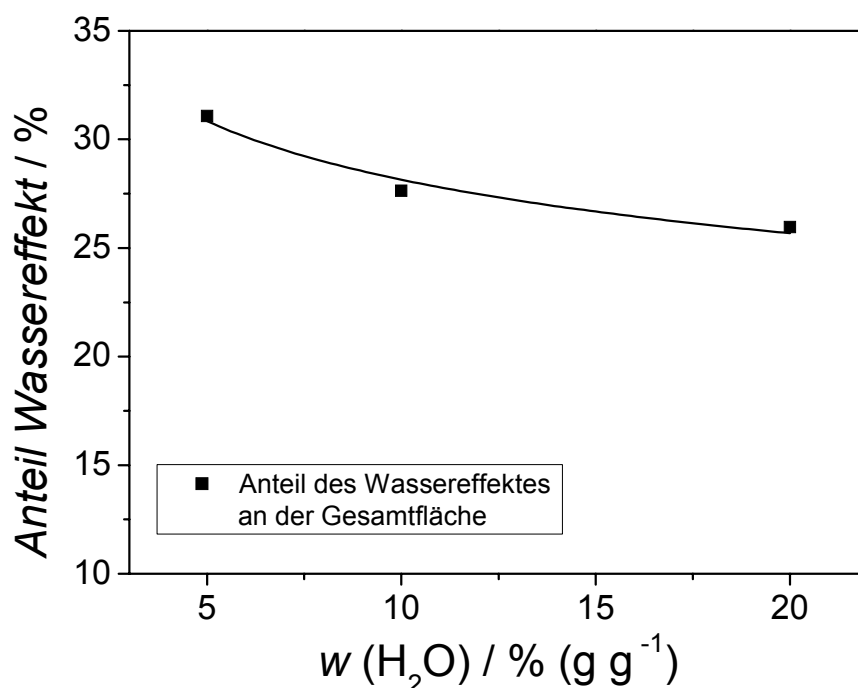


Abb. 5-24 Wassereffekt als prozentualer Anteil der Gesamtfläche der Graphen in Abb. 5-23.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der eingeführten Stabilitätsgrade eine Quantifizierung des Wassereinflusses auf die Stabilität von Acrylsäure möglich ist. Die berechneten prozentualen *IP*-Abfälle sind chargenunabhängig. Mit zunehmender Verdünnung strebt der von Wasser hervorgerufene *IP*-Abfall gegenüber reiner Acrylsäure mit gleicher gelöster Sauerstoffkonzentration einem konstanten Wert von ca. 25 % zu. Die durchgeführte Quantifizierung kann zu Sicherheitsabschätzungen bei der Handhabung von wässriger Acrylsäure verwendet werden. Da die Stabilitätsgrade von wässriger Acrylsäure eine gekrümmte Kurvenform aufweisen besteht der begründete Verdacht, dass Wasser in den Polymerisationsmechanismus eingreift.

---

### 5.3. IP-Bestimmung von Acrylsäure bei Luftüberlagerung

In Abschnitt 5.2 wurde die *IP* von Acrylsäure bei anfänglicher Luftsättigung und anschließendem Luftausschluss in isoperibol betriebenen Reaktoren bestimmt. Auf diese Weise konnte ein Acrylsäure-Lagertank simuliert werden, welcher keiner ständigen Nachstabilisierung unterliegt. Zur Simulation eines Acrylsäure-Lagertanks der kontinuierlich umgewälzt wird, kann der in 4.3.2 beschriebene Versuchsaufbau verwendet werden. Bei ständiger Luftüberlagerung des zu untersuchenden Monomers, kann der Stabilisator Sauerstoff kontinuierlich nachgeliefert werden. Bei diesem Experiment wird die *IP* aufgrund der Luftüberlagerung erhöht. Dies bietet auch die Möglichkeit, dass MeHQ freie Acrylsäure untersucht werden kann was aufgrund der geringen *IP*s in den isoperibol betriebenen Reaktoren nicht möglich wäre. Weiterhin können Untersuchungen der Stabilität von Acrylsäure in unterschiedlichen Lösemitteln unter Vernachlässigung der Sauerstofflöslichkeit im System durchgeführt werden.

#### 5.3.1. IP-Bestimmung von wässriger Acrylsäure mit und ohne MeHQ

Die Experimente in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 zeigen einen deutlichen destabilisierenden Einfluss von Wasser. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Solvatisierung und ggf. Inaktivierung des Retarders MeHQ durch das Lösemittel Wasser sein. Dies wurde bereits in [Sch-1998] vermutet. Um diesen Aspekt zu überprüfen, werden *IP*-Bestimmungen von wässriger Acrylsäure bei ständiger Luftüberlagerung in Anwesenheit und Abwesenheit des Retarders MeHQ durchgeführt.

Das MeHQ wird mittels Kristallisation aus Acrylsäure entfernt. Unterhalb des Gefrierpunktes von Acrylsäure (13 °C) beginnt die Kristallisation. Der Retarder MeHQ reichert sich hierbei in der Flüssigphase an. Die Flüssigphase (Schmelze) kann verworfen werden. Da es zu keiner 100 %igen Reinigung im ersten Kristallisationszyklus kommt, müssen mehrere Kristallisations- und Auftauzyklen durchgeführt werden. Zur vollständigen Entfernung von MeHQ werden 2 x 1 L Acrylsäure in drei Kristallisations- und Auftauzyklen auf 2 x 500 mL Acrylsäure reduziert. Diese werden vereinigt und einem vierten Kristallisationszyklus unterzogen. Ergebnis sind ca. 800 mL MeHQ freie Acrylsäure. Die Reinsäure wird mittels HPLC-Analytik auf ihren MeHQ-Gehalt hin untersucht. Die Untersuchungen wurden für Acrylsäureanteile von  $x(\text{AA}) = 1,0 / 0,8 / 0,5 / 0,2$  in An- und Abwesenheit von MeHQ durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5-25 und Abb. 5-26 aufgeführt. Es zeigt sich deutlich, dass die Inhibierungsperioden die selbe exponentielle Temperaturabhängigkeit wie bei den Untersuchungen in Abschnitt 5.2.2 aufweisen. Diese Temperaturabhängigkeit ist somit nicht auf die An- bzw. Abwesenheit der Stabilisatoren Sauerstoff und MeHQ zurückzuführen. Es handelt sich um eine intrinsische

Eigenschaft von Acrylsäure bzw. deren wässriger Mischungen. Die Stabilitätskurven sind im Rahmen der Messgenauigkeit auf der Temperaturachse parallel verschoben.

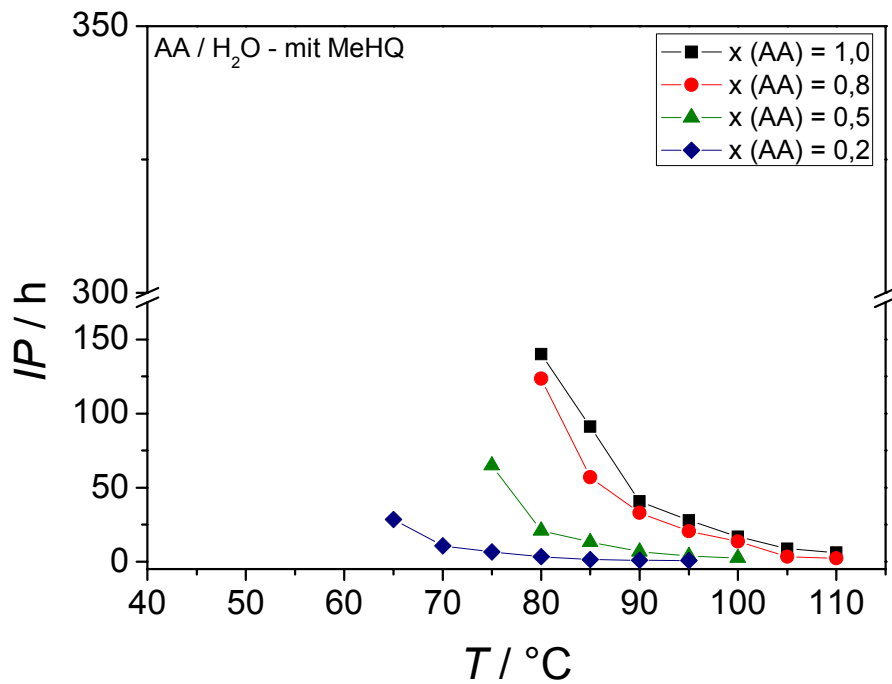


Abb. 5-25 Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung, in Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur.

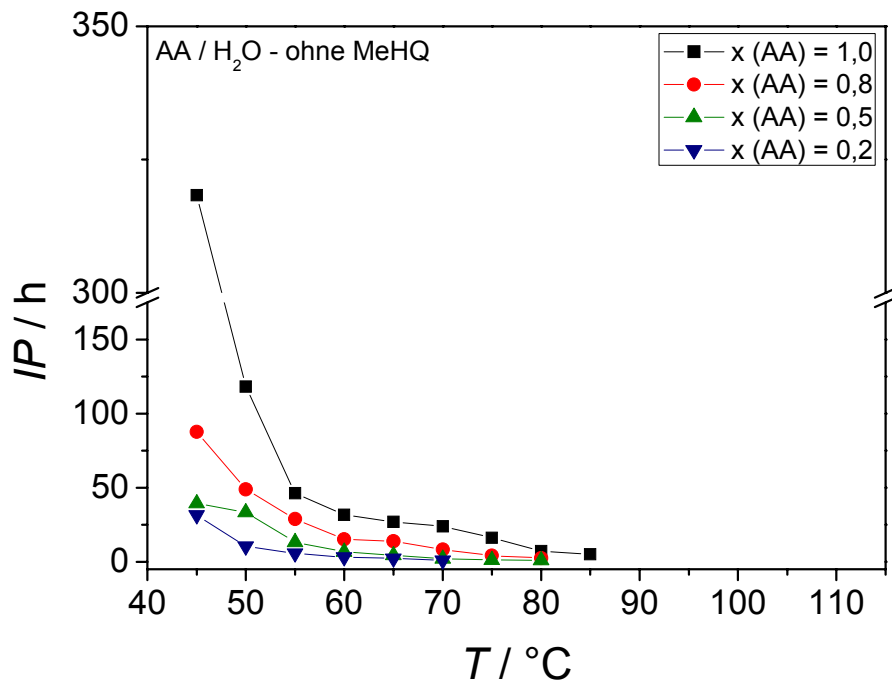


Abb. 5-26 Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure ohne MeHQ, bei Luftüberlagerung, in Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur.

Der einzige Unterschied der untersuchten wässrigen Systeme besteht in der An- bzw. Abwesenheit von MeHQ. Würde der Retarder MeHQ in wässriger Lösung inaktiviert, so müssten die *IPs* von wässriger AA in An- und Abwesenheit von MeHQ gleich sein. Dies ist nicht der Fall. Dies deutet darauf hin, dass der destabilisierende Wassereinfluss in beiden Fällen der gleiche ist, allerdings im Falle von MeHQ freier Acrylsäure der Zerfall der gebildeten Peroxyde bereits bei geringeren Temperaturen einsetzt. Eine Inaktivierung des Stabilisators MeHQ durch Solvatisierung mit Wasser kann demnach ausgeschlossen werden. Der Stabilitätsverlust beim Zusatz von Wasser ist somit offensichtlich nicht auf eine Solvatisierung bzw. Inaktivierung des Stabilisators MeHQ zurück zu führen.

Analog zu den Untersuchungen in Abschnitt 5.2.2 wurde auch bei den luftüberlagerten wässrigen Acrylsäuresystemen eine Arrheniusabhängigkeit der reziproken *IP* gefunden, welche die Extrapolation der ermittelten Inhibierungsperioden auf niedrigere Temperaturen ermöglicht (Abb. 5-27 und Abb. 5-28 sowie Tab. 5-15 und Tab. 5-16).

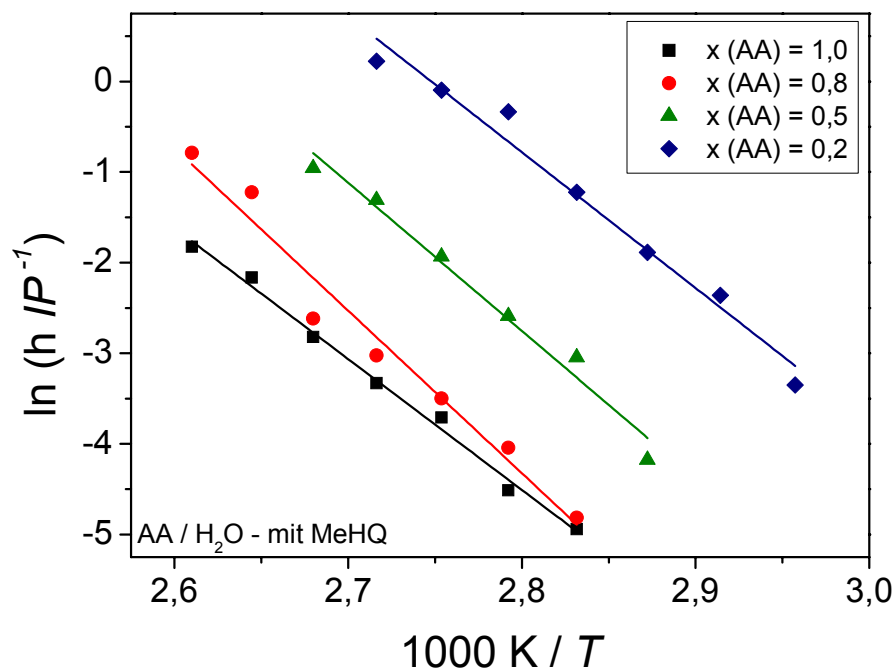


Abb. 5-27 Arrheniusauftragung der reziproken Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung, in Abhängigkeit des Wassergehaltes.

Tab. 5-15 Arrheniusparameter,  $E_A$  und  $A$  für wässrige Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei Luftüberlagerung, in Abhängigkeit des Wassergehaltes.

$x$ (AA)	Steigung / K	y-Achsenabschnitt	$E_A$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	$A$
1,0	-14,5	35,9	120	$4,1 * 10^{15}$
0,8	-17,9	45,9	149	$8,7 * 10^{19}$
0,5	-16,3	43,0	136	$4,8 * 10^{18}$
0,2	-15,0	41,2	125	$7,7 * 10^{17}$

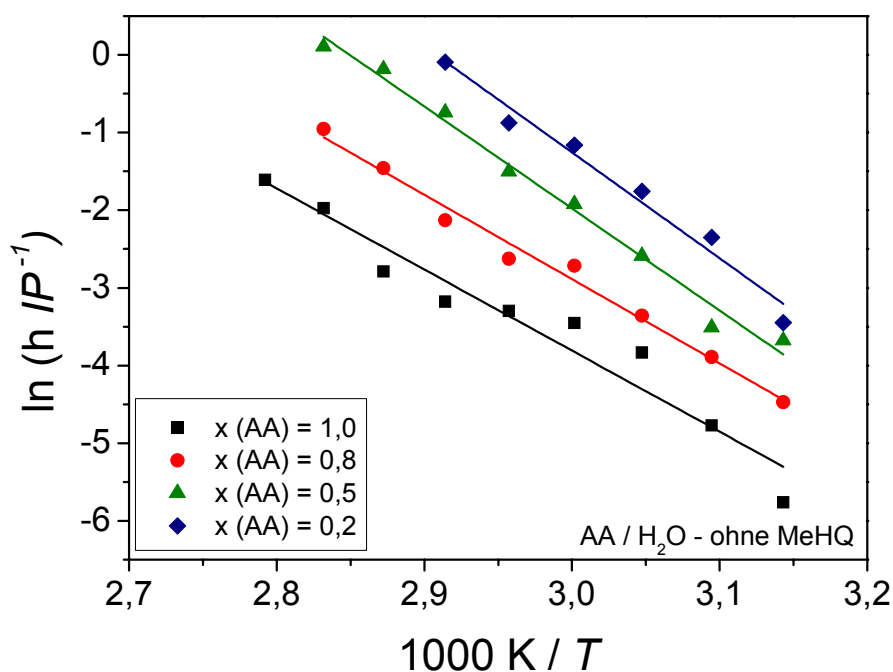


Abb. 5-28 Arrheniusauftragung der reziproken Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure ohne MeHQ, bei Luftüberlagerung, in Abhängigkeit des Wassergehaltes.

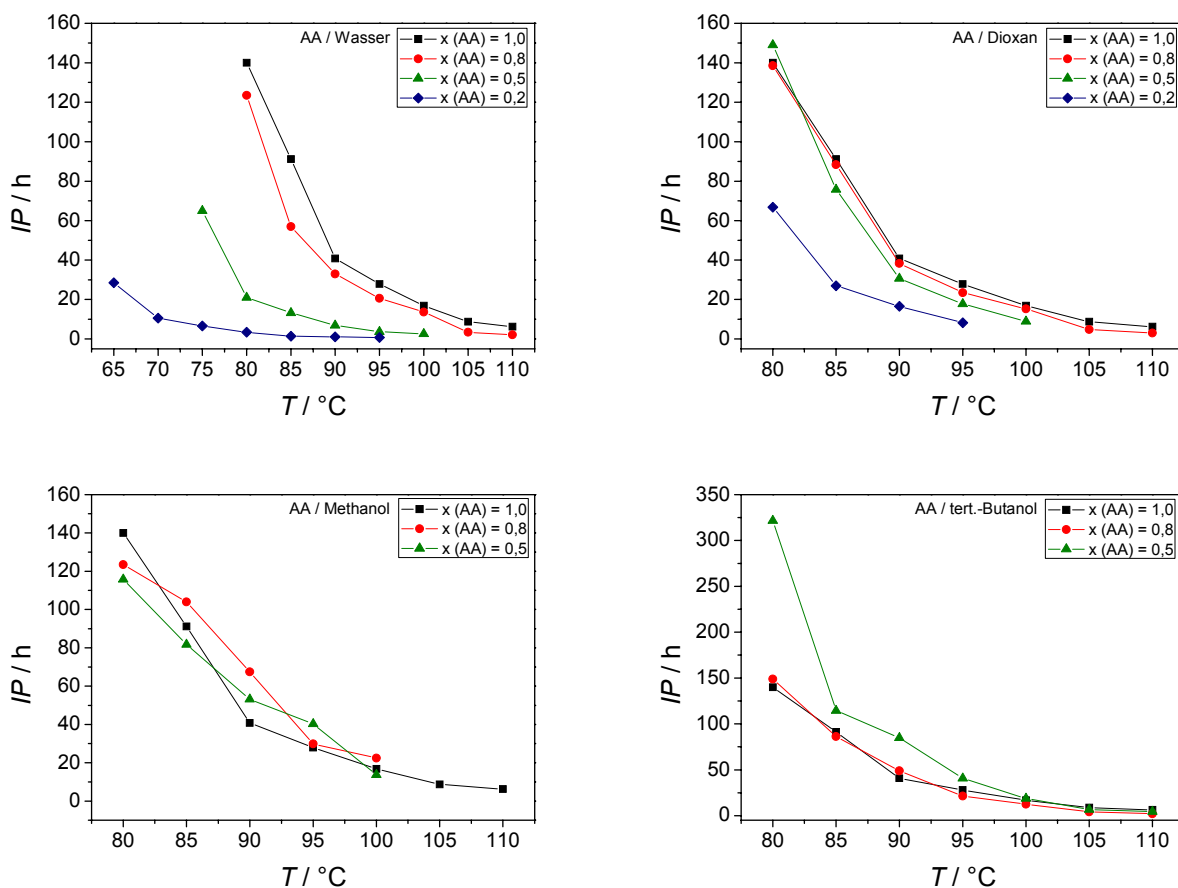
Tab. 5-16 Arrheniusparameter,  $E_A$  und  $A$  für wässrige Acrylsäure ohne MeHQ, bei Luftüberlagerung, in Abhängigkeit des Wassergehaltes.

$x$ (AA)	Steigung / K	y-Achsenabschnitt	$E_A$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	$A$
1,0	-10,4	27,5	87	$8,9 * 10^{11}$
0,8	-10,9	29,7	90	$7,7 * 10^{12}$
0,5	-13,1	37,4	109	$1,8 * 10^{16}$
0,2	-13,6	39,6	113	$1,6 * 10^{17}$

Eine Interpretation der Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren ist nur schwer möglich, da durch die ständige Nachlieferung des Stabilisators Sauerstoff keine reaktionskinetischen Aussagen über Stabilisatorverbrauch, Radikalbildungsrate etc. möglich sind. Einflüsse welche bei einer kontinuierlich sinkenden Stabilisatorkonzentration auftreten, werden überlagert. Weiterhin kommt es aufgrund der höheren Reaktionszeiten, wie im isoperibol betriebenen Reaktor, zu einer vermehrten Akkumulation von Diacrylsäure und 3-Hydroxypropionsäure, welche als reaktionsträge Komponente die Reaktionsmischung verdünnt und somit die Polymerisationsneigung vermindert.

### 5.3.2. IP-Bestimmung von Acrylsäure in unterschiedlichen Lösemitteln

Da die Solvatisierung des Retarders MeHQ offensichtlich nicht der Grund für die Destabilisierung des Systems Acrylsäure / Wasser ist, besteht der begründete Verdacht, dass das verwendete Lösemittel einen intrinsischen Einfluss auf die Stabilität von Acrylsäure ausübt. Um dies zu prüfen werden *IP*-Bestimmungen von Acrylsäure in den Lösemitteln Wasser, 1,4-Dioxan, Methanol, *tert.*-Butanol, Essigsäure und Trifluoressigsäure durchgeführt (Abb. 5-29).



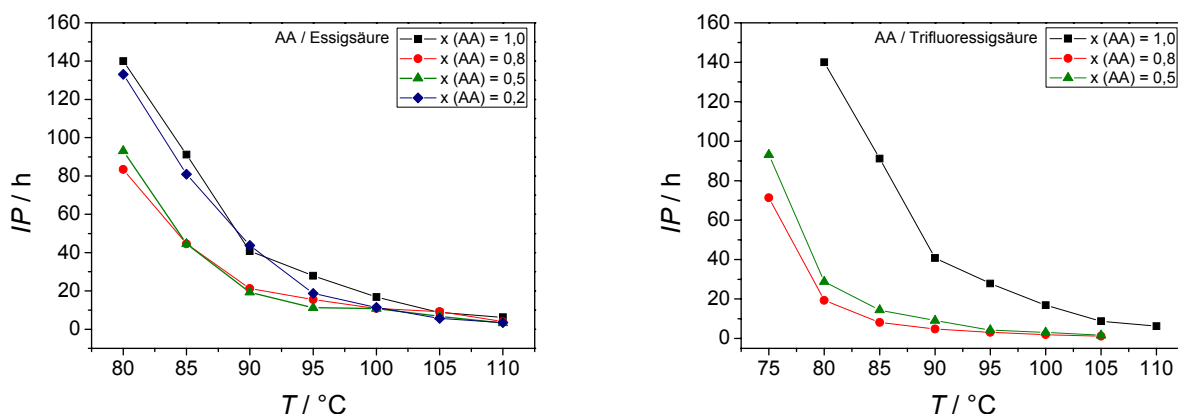


Abb. 5-29 Inhibierungsperiode von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung, in Abhängigkeit von Lösemittelgehalt (Wasser, Dioxan, Methanol, *tert*-Butanol, Essigsäure, Trifluoressigsäure) und Temperatur.

Die Experimente finden jeweils bei einem Molenbruch von 0,8 / 0,5 / 0,2 bezogen auf Acrylsäure statt. Bei den Experimenten mit Methanol und Trifluoressigsäure als Lösemittel konnten aufgrund des niedrigen Mischungssiedepunktes von Acrylsäure und Lösemittel, keine Versuche bei  $x(\text{AA}) = 0,2$  durchgeführt werden. Bei *tert*-Butanol als Lösemittel war dies ebenfalls nicht möglich, jedoch aufgrund der beobachteten hohen Stabilität, sodass Messungen in einem vernünftigen Zeitrahmen nicht möglich waren.

### Acrylsäure / Wasser

Im System Acrylsäure / Wasser kann mit steigendem Wasseranteil ein zunehmender Stabilitätsabfall gefunden werden. Dieser wurde bereits in Abschnitt 5.3.1 näher diskutiert.

### Acrylsäure / Dioxan

In AA / Dioxan-Mischungen kommt es genauso wie in AA / Wasser-Mischungen mit zunehmender Lösemittelkonzentration zu einem zunehmenden Stabilitätsabfall. Dieser ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie beim Zusatz von Wasser. Bei Acrylsäureanteilen ( $x(\text{AA}) > 0,5$ ) ist im Vergleich zu unverdünnter Acrylsäure kaum ein Stabilitätsabfall festzustellen. Erst bei hohen Verdünnungsgraden ( $x(\text{AA}) = 0,2$ ) sinkt die Stabilität deutlich ab.

### Acrylsäure / Methanol

Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte im System AA / MeOH kein signifikanter Stabilitätsabfall ermittelt werden. Die Messergebnisse in Methanol streuen sehr stark, so dass es zu einer Abweichung des exponentiellen Stabilitätsanstieges mit der Temperatur kommt. Die ist auf die erhöhte Flüchtigkeit der Mischung bei steigenden Methanolanteilen und Temperaturen zurückzuführen. Messungen bei einer Temperatur  $> 100^\circ\text{C}$  waren nicht möglich. Bei zunehmender Verdünnung wurde das



---

Arbeitstemperaturfenster weiter minimiert, so dass eine Messung bei  $x(\text{AA}) = 0,2$  in MeOH nicht möglich war.

#### **Acrylsäure / *tert.*-Butanol**

Der Zusatz von *tert.*-Butanol führt zu einem Anstieg der *IP* im Vergleich zu reiner Acrylsäure. Bei geringen *tert.*-Butanolanteilen ist dieser Effekt kaum ausgeprägt. Bei  $x(\text{AA}) = 0,8$  wurden im Rahmen der Messgenauigkeit dieselben *IPs* wie für reine Acrylsäure bestimmt. Der Stabilitätsanstieg bei  $x(\text{AA}) = 0,5$  ist schon deutlich ausgeprägt. Messungen bei höheren *tert.*-Butanolanteilen wurden aufgrund der extrem hohen *IPs* abgebrochen. Es ist zu erkennen, dass bei hohen Temperaturen die *IPs* bei den untersuchten Verdünnungen annähernd gleich sind. Der Lösemitteleffekt setzt analog zu den bereits gefundenen Ergebnissen in Wasser (Abschnitt 5.2.2 und 5.2.3) erst bei niedrigeren Temperaturen ein, wobei der Effekt in *tert.*-Butanol gegenüber dem Wassereffekt eine Stabilitätserhöhung zur Folge hat.

#### **Acrylsäure / Essigsäure**

Bei Verwendung von Essigsäure als Lösemittel, stellt sich bereits bei geringen Lösemittelanteilen ein destabilisierender Effekt ein. Im Gegensatz zu den Experimenten mit Wasser wird dieser Effekt bei steigender Verdünnung nicht stärker sondern schwächer, so dass bei  $x(\text{AA}) = 0,2$  im Rahmen der Messgenauigkeit die Stabilität gleich der reiner Acrylsäure ist.

#### **Acrylsäure / Trifluoressigsäure**

Die Untersuchungen mit Trifluoressigsäure zeigen im Vergleich zu den Untersuchungen mit Essigsäure als Lösemittel einen verstärkten destabilisierenden Effekt. Es kommt ebenso zu einem Anstieg der Stabilität mit zunehmender Verdünnung. Aufgrund des geringen Mischungsdampfdruckes waren Untersuchungen bei  $x(\text{AA}) = 0,2$  nicht möglich.

Der Anstieg der Inhibierungsperiode von Acrylsäure bei der Verwendung von Alkoholen als Lösemittel ist wahrscheinlich auf einen sterischen Effekt zurückzuführen. Ähnlich wie bei der Verwendung von hydrophoben Lösemitteln schieben sich die Lösemittelmoleküle mit zunehmender Größe des aliphatischen Restes zwischen die Acrylsäuremoleküle und trennen diese räumlich voneinander. Eine Polymerisation wird somit erschwert. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Kettenlänge bzw. sterischen Hinderung des Alkohols zu. Betrachtet man Abb. 5-30 und Abb. 5-31 so wird der destabilisierende Einfluss von Wasser, Dioxan, Essigsäure und Trifluoressigsäure verdeutlicht. Bei geringen Lösemittelanteilen kommt es mit zunehmender Acidität und somit Möglichkeit der Protonendonation ( $\text{TFA} > \text{HAc} > \text{H}_2\text{O}$ ) des Lösemittels zu einem Abfall der Inhibierungsperiode. Wird

der Lösemittelanteil im System erhöht, so sinkt allerdings allein im System Acrylsäure / Wasser die Stabilität weiter ab. In den Säuremischungen nimmt die Inhibierungsperiode mit zunehmender Verdünnung wieder zu. Dies deutet darauf hin, dass nicht die Acidität eines Lösemittels für den Stabilitätsabfall verantwortlich ist, sondern ein anderer Effekt. Dies könnte die Fähigkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken sein. Dies wird auch bestätigt, wenn die ermittelten Inhibierungsperioden im System AA / Dioxan mit in die Betrachtung integriert werden. Hier kommt es trotz einer geringeren Acidität als in H<sub>2</sub>O, HAc und TFA zu einem Abfall der *IP* bei steigendem Lösemittelanteil. Umso mehr Wasserstoffbrücken durch das Lösemittel ausgebildet werden können, umso stärker ist anscheinend der destabilisierende Effekt. Ähnlich dem stabilisierenden Alkoholeinflusses kommt somit eine Reaktivitätserhöhung durch Assoziatbildung zwischen Lösemittel und Acrylsäure (siehe 3.5) zustande. Um den Einfluss der Dissoziation und der Assoziatbildung in der Lösung auf die Stabilität von AA näher zu untersuchen, werden die Dissoziationsgrade im System Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan mittels Leitfähigkeitsmessungen und die Assoziatstrukturen von Acrylsäure mittels spektroskopischen Methoden näher untersucht.

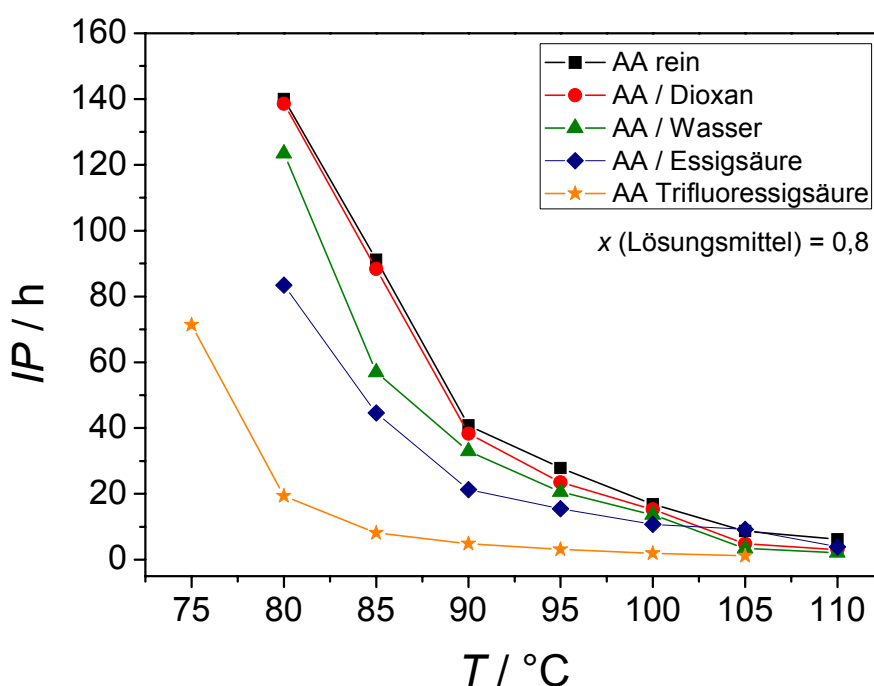


Abb. 5-30 Inhibierungsperiode von Acrylsäure in Dioxan, Wasser, Essigsäure und Trifluoressigsäure bei  $x(\text{AA}) = 0,8$ , stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

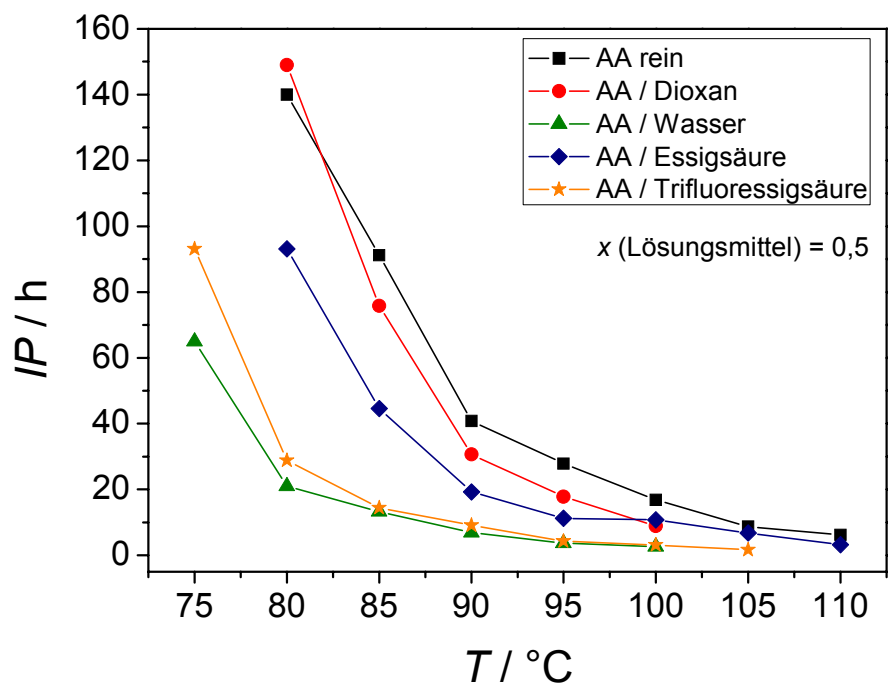


Abb. 5-31 Inhibierungsperiode von Acrylsäure in Wasser, Essigsäure und Trifluoressigsäure bei  $x(\text{AA}) = 0,5$ , stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

## 5.4. Einfluss der Dissoziation auf die Stabilität von Acrylsäure

Um den Einfluss der Dissoziation auf die spontane Polymerisation von Acrylsäure näher zu untersuchen wird diese im ersten Schritt in Anwesenheit von Wasser und Dioxan mittels Konduktometrie untersucht. Als Referenzsysteme dienen wässrige Essigsäure- und Methacrylsäure-Lösungen. Im zweiten Schritt wird der Wasseranteil schrittweise durch eine niedrig konzentrierte Natronlauge substituiert und die Polymerisationsneigung im Vergleich zu rein wässrigen Lösungen untersucht.

### 5.4.1. Dissoziation von Acrylsäure

Die Leitfähigkeitsmessungen werden mittels des in Abschnitt 4.4 beschriebenen Versuchsaufbaus durchgeführt. Hierbei wird die zu untersuchende Probe auf ca. 85 °C temperiert und die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur in einer Abkühlkurve bestimmt. Abb. 5-32 zeigt die spezifische Leitfähigkeit von Acrylsäure als Funktion der Temperatur und des Wasseranteils.

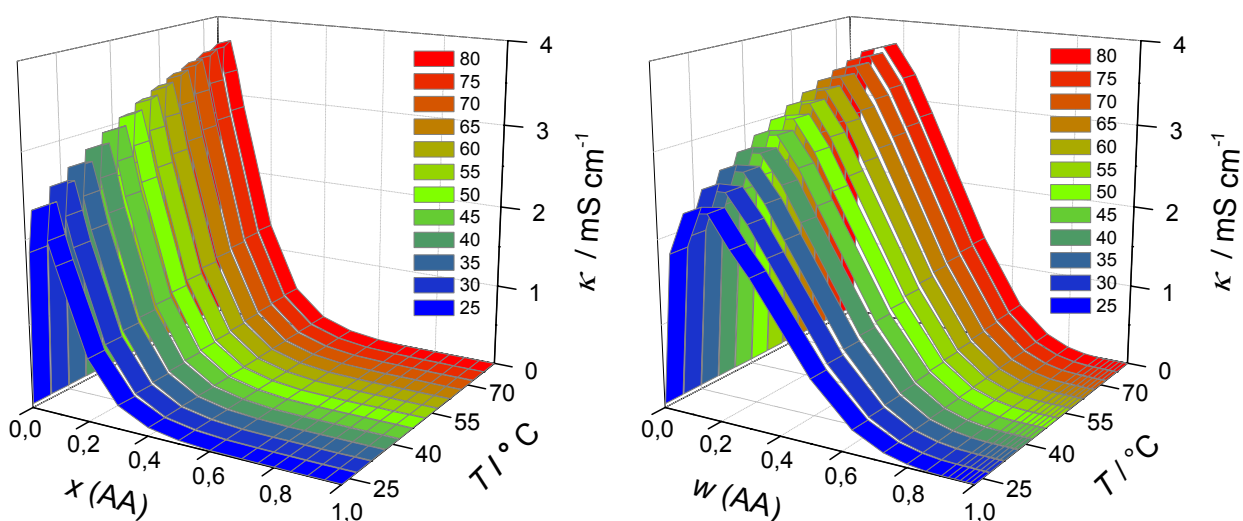


Abb. 5-32 Spezifische Leitfähigkeit von Acrylsäure- / Wassermischungen in Abhängigkeit der Temperatur und des Molenbruchs (links) bzw. Massenanteils (rechts) an Acrylsäure [Kan-2010].

Betrachtet man die spez. Leitfähigkeit von Acrylsäure als Funktion des Molenbruchs an AA in Wasser so ist zu erkennen, dass bis zu einem Molenbruch von  $x(\text{AA}) = 0,8$  keine höhere Leitfähigkeit als die des verwendeten bidestillierten Wassers bestimmt werden kann. Erst ab einem Verdünnungsgrad von 50 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) Wasser kommt es zu einem signifikanten Anstieg der spez. Leitfähigkeit und somit zu einer vermehrten Dissoziation. Das Maximum der Dissoziation wird bei  $x(\text{AA}) = 0,05$  ( $17,4 \text{ \% (g g}^{-1}\text{) AA}$ ) erreicht. Im Bereich von  $x(\text{AA}) = 1$  bis  $x(\text{AA}) = 0,5$ , in welchem wässrige Acrylsäure in erster Linie gehandhabt wird, kann somit kaum eine Erhöhung der Dissoziation durch die Zugabe von Wasser gefunden werden. Anders als bei metallischen Festkörpern kommt es in

Elektrolytlösungen zu einem Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur da den dissoziierten Teilchen eine höhere kinetische Energie zur Verfügung steht. Bei hohen Verdünnungen mit Wasser wird diese Temperaturabhängigkeit besonders deutlich. Im Bereich zwischen  $x(\text{AA}) = 1,0$  und  $x(\text{AA}) = 0,5$  übt auch die Erhöhung der Temperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Erhöhung der Dissoziation aus. Als Referenzsubstanzen wurden die wässrigen Lösungen von Essigsäure (Abb. 5-33) und Methacrylsäure (Abb. 5-34) gewählt.

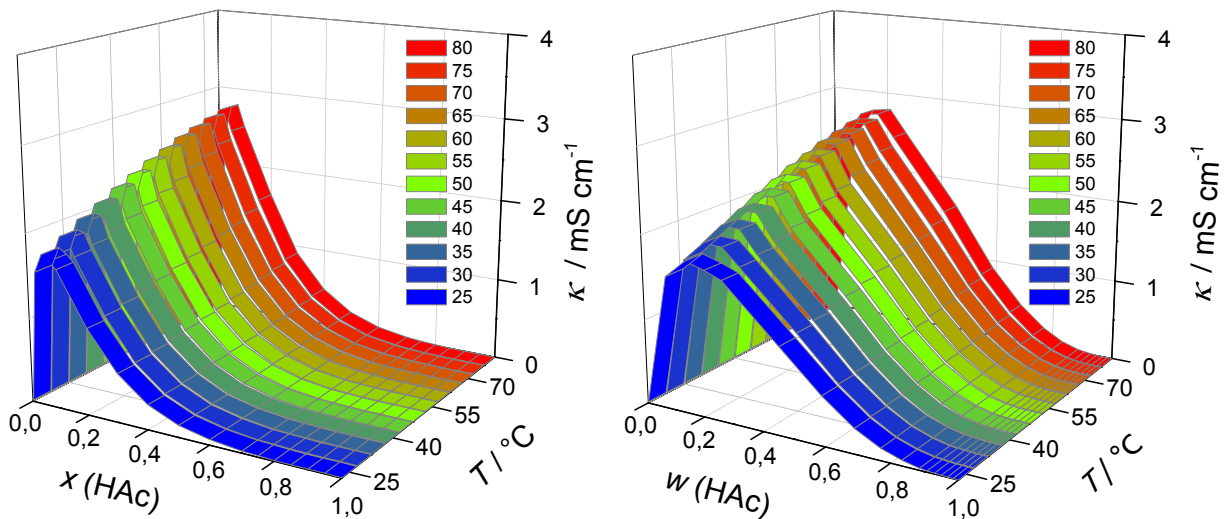


Abb. 5-33 Spezifische Leitfähigkeit von Essigsäure- / Wassermischungen in Abhängigkeit der Temperatur und des Molenbruchs (links) bzw. Massenanteils (rechts) an Essigsäure [Kan-2010].

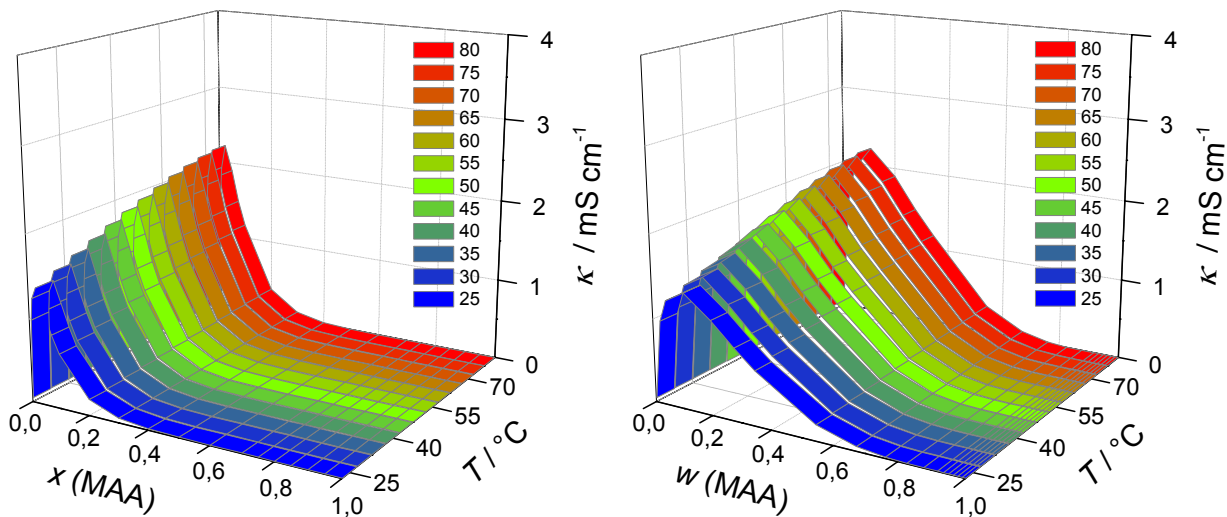


Abb. 5-34 Spezifische Leitfähigkeit von Methacrylsäure- / Wassermischungen in Abhängigkeit der Temperatur und des Molenbruchs (links) bzw. Massenanteils (rechts) an Methacrylsäure [Kan-2010].

Beim Vergleich der einzelnen wässrigen Säurelösungen ist zu erkennen, dass Essigsäure im niederen Verdünnungsbereich stärker und Methacrylsäure noch weniger stark dissoziiert als Acrylsäure.

Besonders bei Methacrylsäure kommt es erst bei einem Wasseranteil von 70 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) zu einem Anstieg der spez. Leitfähigkeit. Das Maximum der spez. Leitfähigkeit für Essigsäure konnte bei  $x(\text{HAc}) = 0,05$  (15 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) HAc) und für Methacrylsäure bei  $x(\text{MAA}) = 0,025$  (10,9 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) MAA) lokalisiert werden. Die Temperaturabhängigkeit gestaltet sich in allen drei untersuchten Säuresystemen gleich. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer Erhöhung der spez. Leitfähigkeit. In Abb. 5-35 ist ein direkter Vergleich der wässrigen Säuresysteme bei ausgewählten Temperaturen und Molenbrüchen dargestellt.

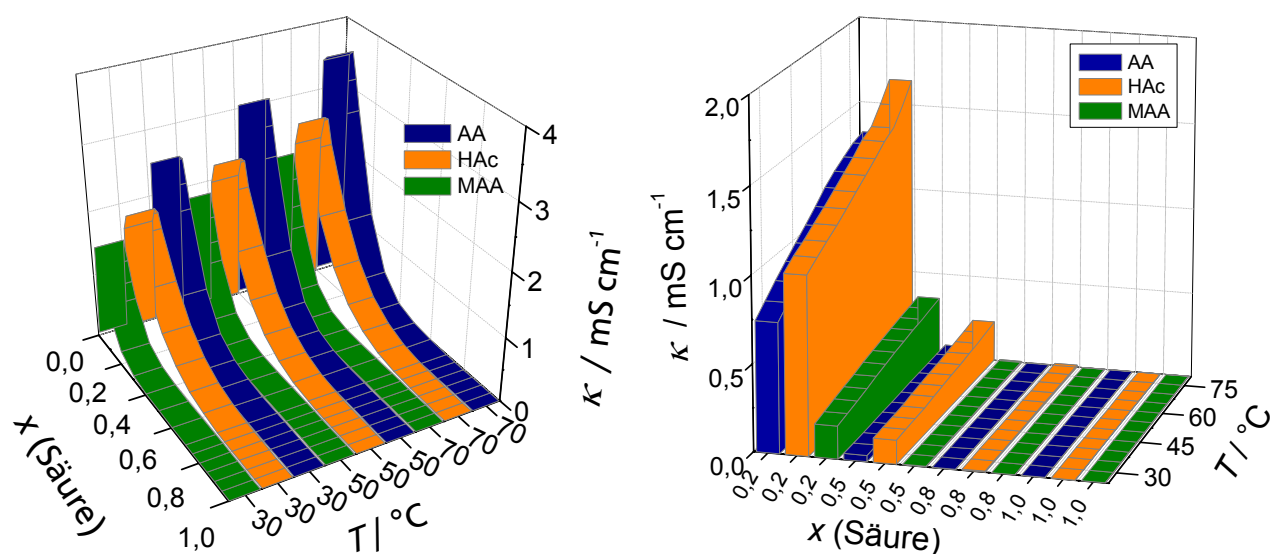


Abb. 5-35 Spezifische Leitfähigkeit von Säure- / Wassermischungen als Funktion des Molenbruchs an Säure bei ausgewählten Temperaturen (links) und als Funktion der Temperatur bei ausgewählten Molenbrüchen an Säure (rechts) [Kan-2010].

Im direkten Vergleich zeigt sich, dass unabhängig von der Temperatur für Acrylsäure die höchsten spezifischen Leitfähigkeiten gefunden werden. Eine mögliche Erklärung findet sich in der Struktur von Acrylsäure. Aufgrund der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Funktionalität kann das Acrylatanion resonanzstabilisiert werden. Für Essigsäure kann lediglich eine Grenzstruktur formuliert werden. Jedoch beruht die erhöhte Leitfähigkeit von Acrylsäure nicht nur auf der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Funktionalität. Für Methacrylsäure liegt die spez. Leitfähigkeit unterhalb derer von Essigsäure und Acrylsäure, jedoch können hier ebenfalls zwei Grenzstrukturen formuliert werden. Für Methacrylsäure kann die verringerte Leitfähigkeit auf den +I-Effekt der Methylgruppe zurückgeführt werden [Kan-2010]. Hierdurch wird die Elektronendichte der Doppelbindung erhöht, woraus ein geringeres Bestreben der Carboxylatstabilisierung resultiert. Weiterhin trägt die Methylgruppe aus sterischen Gründen dazu bei, dass das Molekül einen größeren Raum einnimmt. Hierdurch wird dessen Bewegung in Lösung eingeschränkt [Kan-2010]. Betrachtet man die spez. Leitfähigkeit bei fixen Molenbrüchen, so kann bei  $x(\text{HAc}) = 0,2$  eine höhere spez. Leitfähigkeit für Essigsäure als bei  $x(\text{AA}) = 0,2$  für Acrylsäure

gefunden werden. Dieser Effekt ist durch die Verschiebung des Dissoziationsmaximums der einzelnen Säuren begründet.

Da in Dioxan ebenfalls ein mit zunehmender Verdünnung zunehmendes Polymerisationsbestreben gefunden wurde, werden ergänzend zu den wässrigen Systemen ebenfalls Leitfähigkeitsmessungen in Acrylsäure / Dioxan durchgeführt (Abb. 5-36).

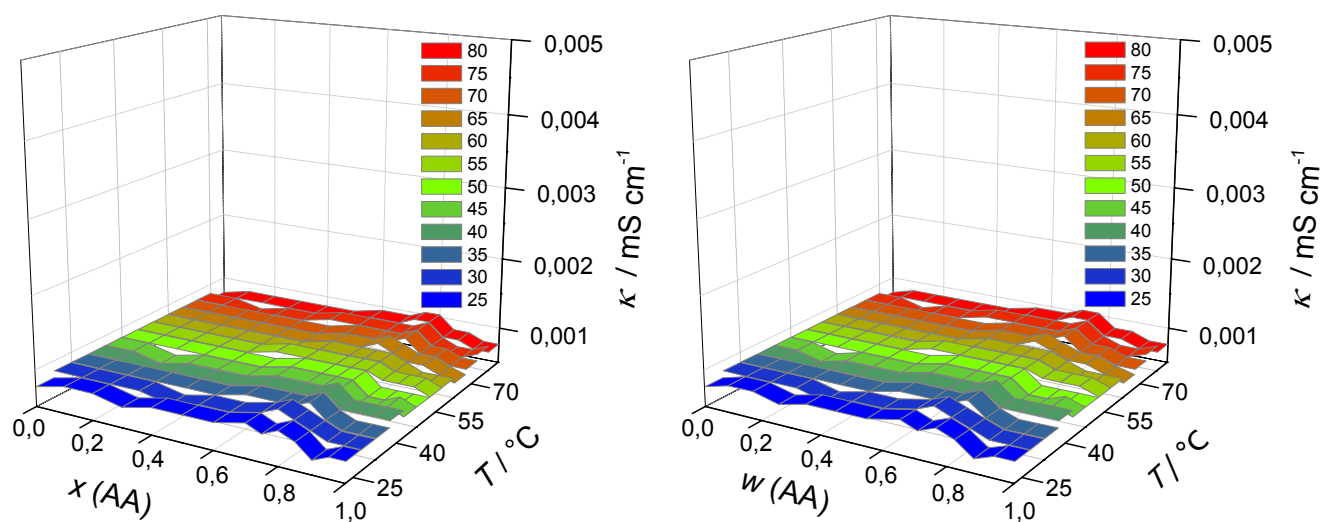


Abb. 5-36 Spezifische Leitfähigkeit von Acrylsäure- / Dioxanmischungen in Abhängigkeit der Temperatur und des Molenbruchs (links) bzw. Massenanteils (rechts) an Acrylsäure [Kan-2010].

In den AA / Dioxan-Mischungen konnte im gesamten Mischungsbereich keine Änderung der spez. Leitfähigkeit festgestellt werden. Acrylsäure liegt somit nicht dissoziiert vor. Die Stabilisierung der normalerweise gebildeten Anionen erfolgt durch die Solvatisierung mittels eines geeigneten Lösemittels. Diese erfolgt normalerweise über Wasserstoffbrücken an den Sauerstoffen des Acrylatanions. Da Dioxan nur in der Lage ist Wasserstoffbrücken zu akzeptieren und als Donor ausscheidet scheitert die Dissoziation von Acrylsäure in Dioxan an der nicht ausreichenden Solvatisierung durch das Lösemittel

Trotz der geringen Leitfähigkeiten von AA / Wasser (bei Verdünnungen bis 50 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) Wasser) und den Messergebnissen in Dioxan steht außer Frage, dass die Polymerisationsneigung von Acrylsäure in Wasser und Dioxan bei zunehmender Verdünnung zunimmt. Die Zunahme der Polymerisationsneigung und somit der Stabilitätsabfall ist demnach nicht auf die Dissoziation zurück zu führen.

#### 5.4.2. Einfluss von Natronlauge auf die Stabilität von Acrylsäure

Lacik *et al.* konnten bereits zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstanten der radikalischen Acrylsäurepolymerisation bei  $pH$  6 bis 7 ein Minimum aufweisen. Lacik *et al.* arbeiteten jedoch in sehr stark verdünnten Acrylsäuresystemen. Interessant ist die Frage, wie sich die spontane Acrylsäurepolymerisation in geringer Verdünnung (niedriger  $pH$ -Wert) verhält. Der Dissoziationsgrad von Acrylsäure in wässriger Lösung kann erhöht werden, wenn bei gleichem Massenanteil an AA, das Lösemittel Wasser schrittweise gegen immer höher konzentrierte NaOH-Lösungen substituiert wird. Die Dissoziation steigt so mit steigendem Neutralisierungsgrad an.

Abb. 5-37 zeigt die Stabilität von reiner Acrylsäure, wässriger Acrylsäure ( $w(AA) = 0,8$ ) und teilweise neutralisierter Acrylsäure. Zu erkennen ist der deutliche Stabilitätsabfall von reiner zu wässriger Säure bei 80 sowie auch bei 90 °C.

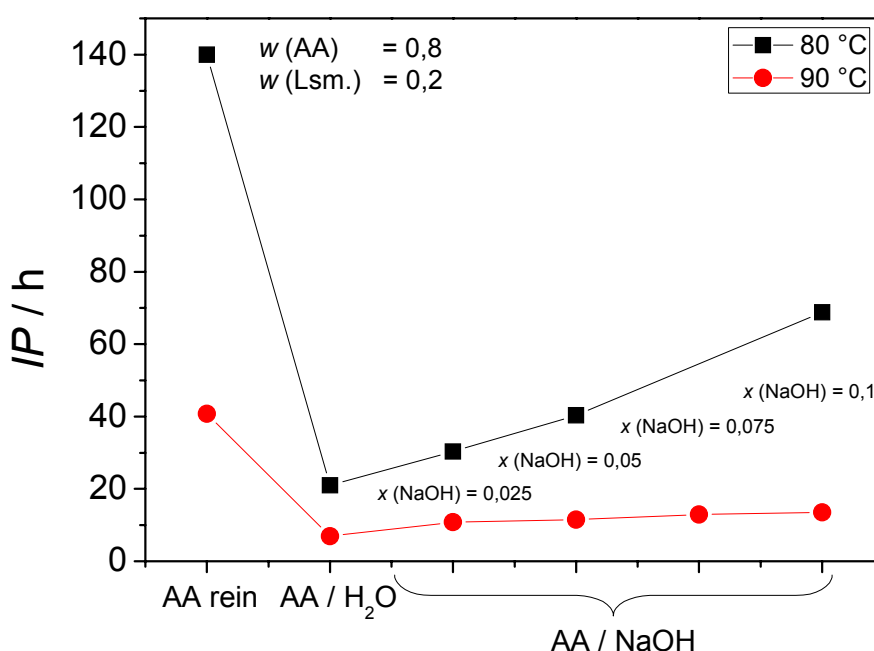


Abb. 5-37 Stabilität von Acrylsäure bei  $w(AA) = 0,8$ , in abhängigkeit des NaOH-Gehaltes bei 80 und 90 °C.

Beim Austausch von Wasser gegen alkalische Lösungen, kommt es zu einem Anstieg der Stabilität. Dies führt bei der Verwendung einer 0,1 molaren NaOH-Lösung und 80 °C zu einem Stabilitätsanstieg um das dreifache gegenüber Wasser. Der Stabilitätsanstieg verhält sich linear, bezogen auf die Konzentration der zugesetzten NaOH-Lösung. Bei 80 °C fällt die Stabilitätserhöhung höher aus als bei 90 °C. Trotz allem ist der Effekt auch hier deutlich zu erkennen.



Der gefundene Effekt der Stabilitätssteigerung bei Teilneutralisierung bestätigt das von Lacik *et al.* gefundene Polymerisationsgeschwindigkeitsminimum in den stark wässrigen Acrylsäuresystemen. Der Stabilitätsanstieg bei zunehmender Dissoziation ist demnach wahrscheinlich auf die gegenseitige Abstoßung der in Lösung vorliegenden Acrylatanionen (Abb. 5-38) zurückzuführen.

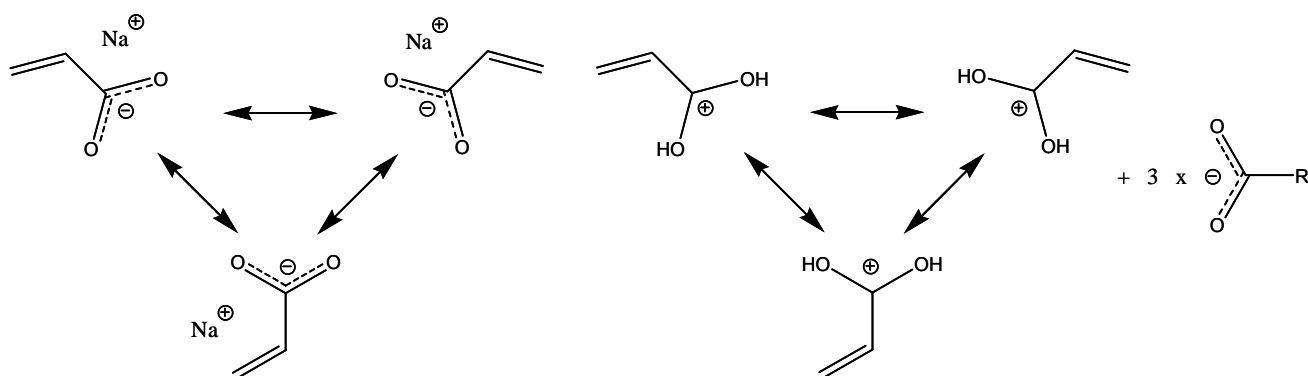


Abb. 5-38 Denkbare Struktur der Solvatisierung von Acrylatanionen in verdünnter wässriger Natronlauge (links) bzw. denkbare Struktur der Abstoßung von protonierter Acrylsäure (rechts).

Die gefundene Stabilitätszunahme bei zunehmender Konzentration an Trifluoressigsäure kann analog gedeutet werden. In diesem Fall trägt nicht das Acrylatanion die radikalische Eigenschaft, sondern die protonierte Acrylsäure. Je stärker der Protonierungsgrad, desto größer ist die Abstoßung der einzelnen Moleküle untereinander. Diese nehmen den maximal möglichen Abstand zueinander ein und erschweren somit eine Polymerisation bei zunehmender Verdünnung (Abb. 5-38).

---

## 5.5. Untersuchung der Assoziatstrukturen von Acrylsäure mittels Dichtemessungen und spektroskopischen Methoden

Ziel der Untersuchungen ist die Aufklärung der Acrylsäureassoziatstruktur in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Aufbauend auf den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Grundlagen soll eine Prüfung für das (Nicht-)Vorhandensein von linearen Acrylsäureassoziaten mittels eines Separationsansatzes erfolgen. Die Grundlage hierfür bilden die Ergebnisse aus [Bat-1960] und [Lab-1977], nach welchen eine Polymerisation von linearen Assoziaten bevorzugt ist. Als Werkzeug dienen Dichtemessungen in den Systemen Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan, welche die Ergebnisse der Viskositätsmessungen von Laborie erweitern sollen. Weiterhin sollen Untersuchungen mittels NMR- und Raman-Spektroskopie durchgeführt werden, um die einzelnen Assoziatstrukturen zu identifizieren. Die Simulation der Raman-Spektren und die Korrelation der Spektren mit den durchgeführten *IP*-Messungen liefern eine Aussage über die Reaktivität der einzelnen Assoziatstrukturen bezüglich deren Polymerisationsverhalten.

### 5.5.1. Dichtemessungen

Neben den von Laborie durchgeführten Viskositätsmessungen liefert auch die Dichte wichtige Informationen über die vorliegenden Assoziatstrukturen in Acrylsäure. Hierzu werden die Dichten der Systeme Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan im gesamten Konzentrationsbereich zwischen reiner Säure und reinem Lösemittel mittels Biegeschwinger-Dichtemessung bestimmt (Abb. 5-39).

Vergleicht man die von Laborie bekannten Viskositätsverläufe (Abb. 3-16), so fällt die qualitative Ähnlichkeit der Dichteverläufe auf. Die Maxima der Kurven liegen in beiden Fällen für AA / Wasser bei äquimolarer Zusammensetzung, für AA / Dioxan bei einem Verhältnis Acrylsäure : Wasser von 4 : 1. Die Dichte nimmt für beide Lösemittel mit steigender Temperatur ab (Abb. 5-42) [Kli-2010]. Dies ist auf die Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen im System und auf die erhöhte Molekulardynamik zurückzuführen. Die Länge einer Wasserstoffbrücke wird unter anderem durch ihre Stärke bedingt. D.h. im Bereich maximaler Dichte (entsprechend kürzesten Bindungsabständen) kann davon ausgegangen werden, dass relativ starke Wasserstoffbrücken vorliegen. Starke Wasserstoffbrücken sind die Basis für große Acrylsäureassoziate [Kli-2010]. Mögliche Formen von Acrylsäureassoziaten beim Dichtemaximum von 1 : 1 in Acrylsäure / Wasser sind in Abb. 5-40 dargestellt.

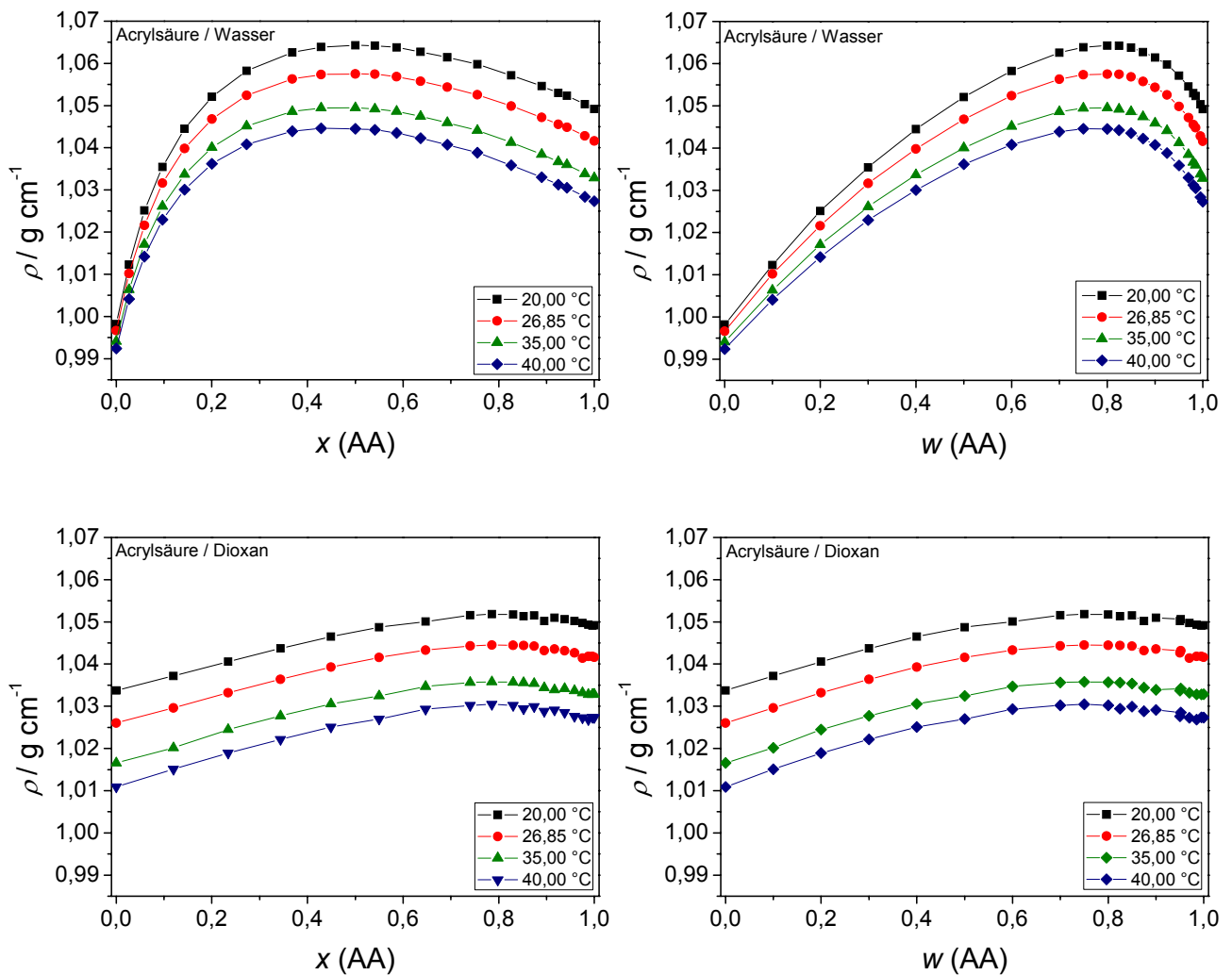


Abb. 5-39 Dichte der Systeme Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan als Funktion des Acrylsäureanteils und der Temperatur (basierend auf Biegeschwinger-Dichtemessungen aus [Kli-2010]).

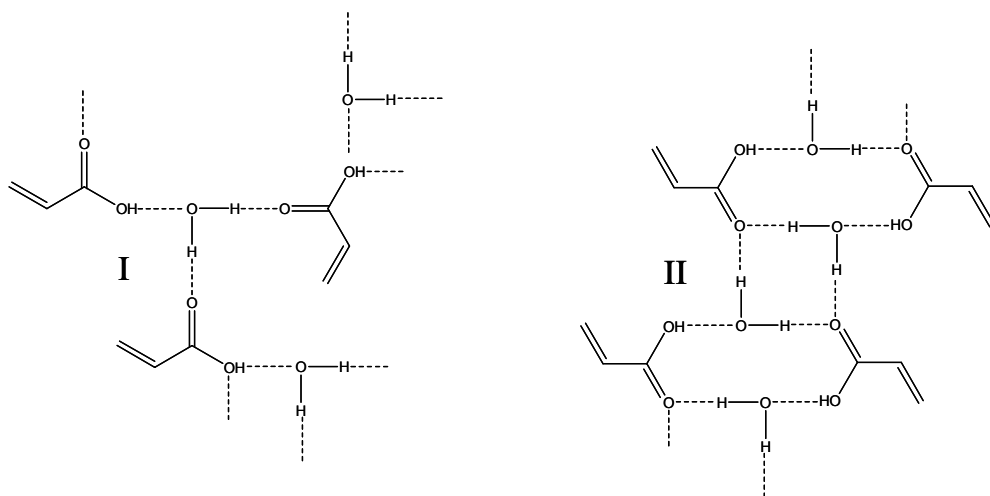


Abb. 5-40 Mögliche Formen von Acrylsäureassoziate bei einem Verhältnis von 1 : 1, Acrylsäure : Wasser.

Bei den polymeren Assoziaten I und II sind alle Akzeptor-Sauerstoffe zumindest mit einer Wasserstoffbrücke abgesättigt. Sowohl das „Netz“ I als auch die „Dimerkette“ II lassen sich unendlich fortsetzen. Jedoch sind sehr große Strukturen ( $> 10$  Moleküle im Assoziat) aufgrund der Molekuldynamik sehr unwahrscheinlich. Im System kommt es zu einer ständigen Umorganisation der Assoziatstrukturen.

Die zwei wahrscheinlichsten Möglichkeiten einer 4 : 1-Anordnung für AA : Dioxan sind in Abb. 5-41 dargestellt. In Anordnung I befindet sich keine Carbonylfunktion in einer Wasserstoffbrücke. Trifft diese Annahme zu, so dürften unterhalb eines Molenbruchs von 80 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) keine Schwingungen von Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken mehr im IR-Spektrum zu beobachten sein. Für Anordnung II ist dies nicht der Fall; hier ist noch die Hälfte aller Carbonylgruppen an Wasserstoffbrücken beteiligt. Bei einer solchen Anordnung ist frühestens unterhalb eines Stoffmengenanteils von 66 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) AA ein vollständiges Verschwinden aller wasserstoffverbrückten Carbonyl-Signale möglich.

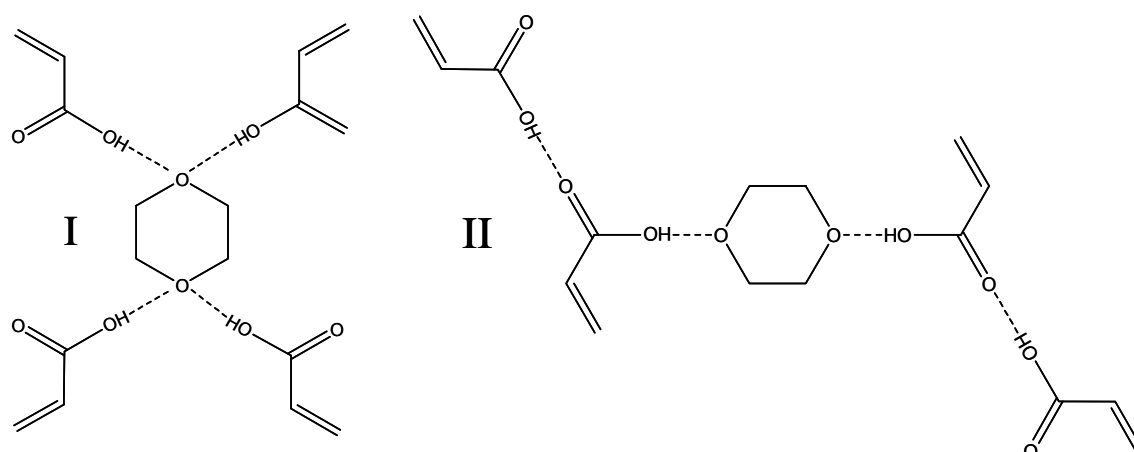


Abb. 5-41 Mögliche Formen von Acrylsäureassoziaten bei einem Verhältnis von 4 : 1, Acrylsäure : Dioxan.

Abb. 5-42 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dichte von AA / Wasser und AA / Dioxan in einem Bereich zwischen  $x(\text{AA}) = 0,8 - 1,0$ . Mithilfe der in Tabelle 5-17 angegebenen Fitparameter ist eine Extra- bzw. Interpolation der Messwerte möglich. Dies ist besonders für die Handhabung von Acrylsäure bei Lagerung und Transport nützlich, da mit den angegebenen Werten eine Dichte bis auf sechs signifikante Stellen genau berechnet werden kann (Genauigkeit Biegeschwinger: Sechs signifikante Stellen.).

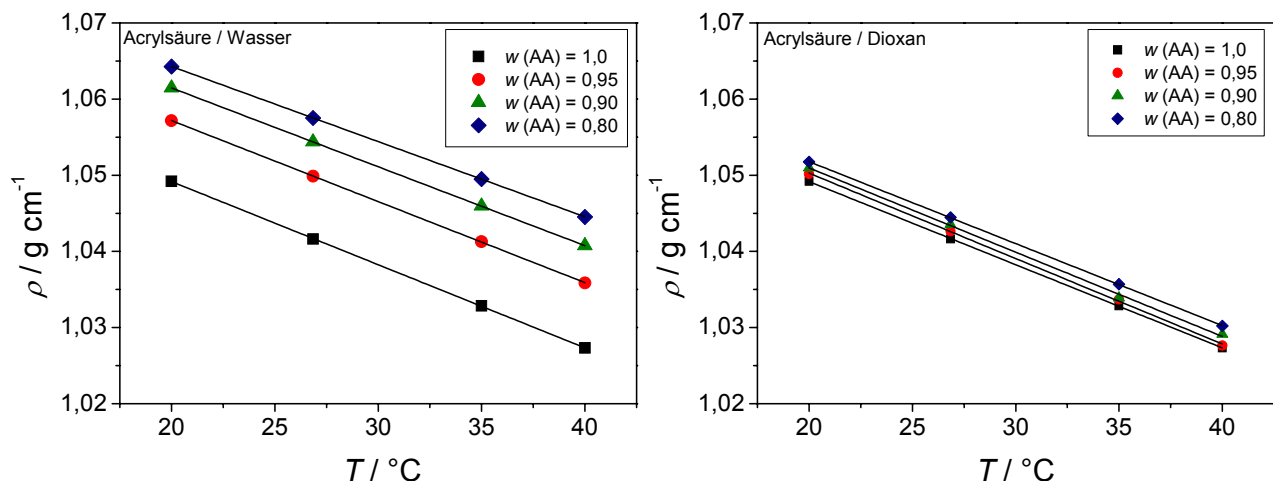


Abb. 5-42 Dichte der Systeme Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan im Bereich zwischen  $w(\text{AA}) = 0,8$  und  $w(\text{AA}) = 1,0$  mit Fitfunktionen (basierend auf Messungen mittels Biegeschwinger Dichtemessung aus [Kli-2010])

Tab. 5-17 Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan-Mischungen.

$w(\text{AA}) - \text{Lsm. Wasser}$	$w(\text{AA}) - \text{Lsm. Dioxan}$	Steigung / $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Achsenabschnitt / $\text{g} (\text{cm}^3)^{-1}$
1,0	1,0	-0,00109	1,07101
0,95	---	-0,00106	1,07846
0,90	---	-0,00104	1,08218
0,80	---	-0,00099	1,08401
---	0,95	-0,00112	1,0727
---	0,90	-0,00111	1,0731
---	0,80	-0,00108	1,07331

Betrachtet man nicht die Dichte einer Mischung sondern die mittleren molaren Volumina, so geben diese Auskunft über das Idealitätsverhalten einer Mischung. Abb. 5-43 zeigt die partiellen molaren Volumina der Systeme Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan.

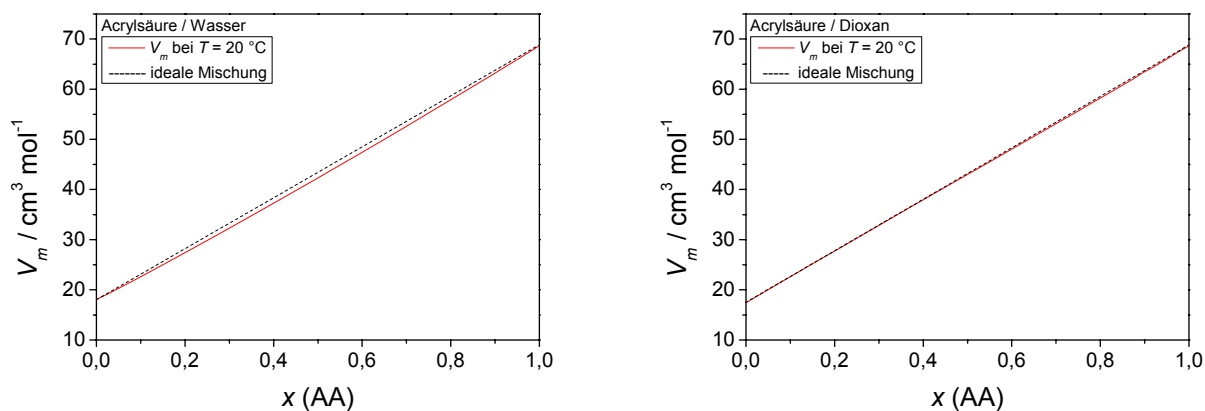


Abb. 5-43 Mittlere molare Volumina der Systeme Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan bei 20 °C (basierend auf Biegeschwinger-Dichtemessung aus [Kli-2010]).

In einer idealen binären Mischung ergibt sich das Mischungsvolumen additiv aus den Molvolumina der Einzelkomponenten (lineare Abhängigkeit). Diese Bedingung ist sowohl für Acrylsäure / Wasser als auch für Acrylsäure / Dioxan nicht erfüllt. Der Idealcharakter nimmt jedoch von Wasser, zu Dioxan zu. Das mittlere Molvolumen schmiegt sich an die Idealkurve an.

### 5.5.2. NMR-Spektroskopie

Untersucht man Mischungen aus Acrylsäure und Wasser bzw. Dioxan mittels NMR-Spektroskopie, so können aufgrund des Verhaltens der nicht-aziden Protonen (Abb. 5-44) von Acrylsäure in Abhängigkeit des Lösemittelanteils, Rückschlüsse über die elektronische Umgebung des Protons gezogen werden.

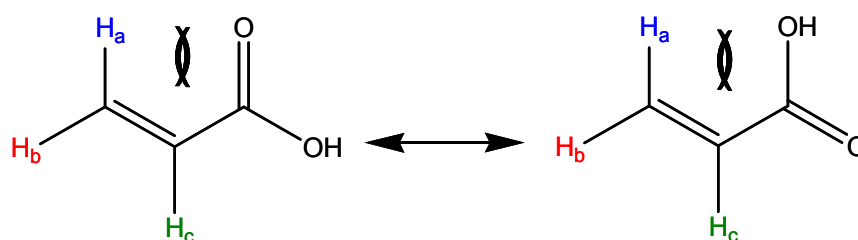


Abb. 5-44 Nicht-azide Protonen von Acrylsäure ( $H_a$  befindet sich in räumlicher Nähe zur Carboxylgruppe).

Die chemische Verschiebung der nicht-aziden Protonen von AA ist in Abb. 5-45 dargestellt. Die Gleichungsparameter der Regressionsgeraden können aus Tab. 5-18 entnommen werden.

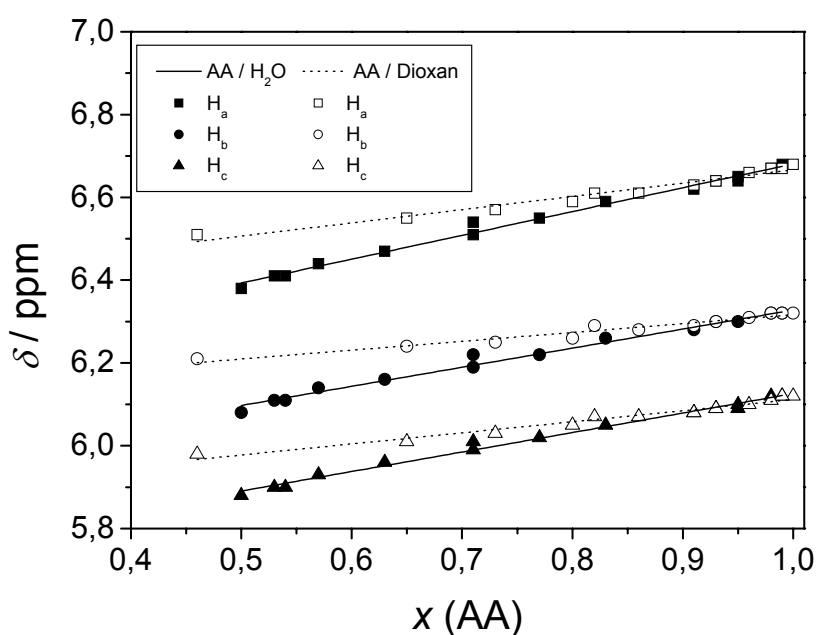


Abb. 5-45 Chemische Verschiebung der nicht-aziden Protonen von Acrylsäure, in Abhängigkeit des Lösemittelanteils (Wasser bzw. Dioxan) [Kli-2010].

Tab. 5-18 Fitparameter der Regressionsgeraden in Abb. 5-45 (nicht-azide Protonen von AA).

		Achsenabschnitt / ppm	Steigung / mol mol <sup>-1</sup>
AA / Wasser	H <sub>a</sub>	6,11	0,58
	H <sub>b</sub>	5,87	0,46
	H <sub>c</sub>	5,67	0,47
AA / Dioxan	H <sub>a</sub>	6,35	0,32
	H <sub>b</sub>	6,10	0,21
	H <sub>c</sub>	5,84	0,26

Für Mischungen aus Acrylsäure und Wasser sieht man, dass das zu H<sub>a</sub> gehörige Signal stärker verschoben wird als die Signale von H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub>. Die Steigung der Regressionsgeraden ist um ca. 20 % größer. Die elektronische Umgebung von H<sub>a</sub> ändert sich somit stärker (Abb. 5-44). Dies liegt an der räumlichen Nähe von H<sub>a</sub> zur Carboxylgruppe. Bei Erhöhung des Wasseranteils kommt es zu einer Änderung der Assoziatstruktur, welche somit besonders an den Sauerstoffen der Carboxylgruppe stattfindet [Kli-2010].

Ein Maß für die Rigidität eines Systems ist die Halbwertsbreite eines NMR-Signals. Je starrer eine Struktur wird, umso mehr tritt eine Signalverbreiterung ein. Im vorliegenden Fall wird die Halbwertsbreite des OH-Signals in Acrylsäure / Wasser-Mischungen als Maß für die Rigidität des ausgebildeten Assoziates verwendet (Abb. 5-46).

Das Maximum der Peakbreite lässt sich graphisch bestimmen und liegt bei  $x(\text{AA}) = 0,725$ . In diesem Maximum sollte der Überlegung nach die starrste Assoziatstruktur vorliegen. Ein AA-Anteil von 0,75 entspricht einem Verhältnis AA : Wasser von 3:1, ein Anteil von 0,741 einem Verhältnis von 5:2. Es gibt für beide Verhältnisse eine nicht überschaubare Anzahl an Möglichkeiten der Anordnung, je nachdem ob man Wasserstoffbrücken nur an Carbonyl-, nur an Hydroxyl- oder an beiden Gruppen zulässt oder fordert. Zwei Möglichkeiten sind beispielhaft in Abb. 5.15 gezeigt. Beim 3:1 Verhältnis bleiben netto 1/3 der Carbonylgruppen ohne Wasserstoffbrücke, beim 5:2 Verhältnis bleiben 2/5 an nicht Wasserstoff verbückten Carbonylgruppen übrig [Kli-2010].

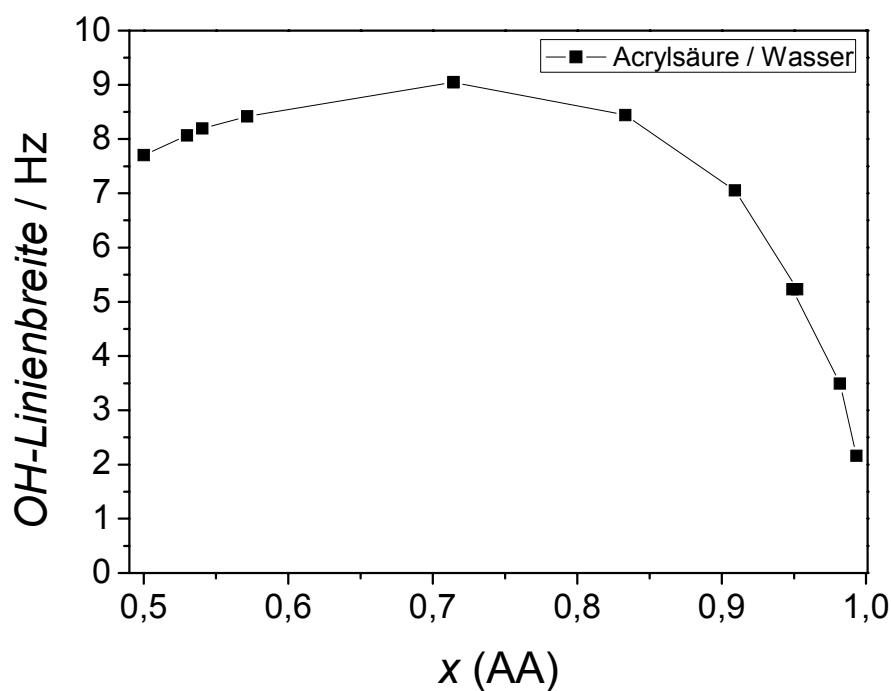


Abb. 5-46 Linienbreite des OH-Resonanzsignals in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Acrylsäureanteils (basierend auf Messungen aus [Kli-2010]).

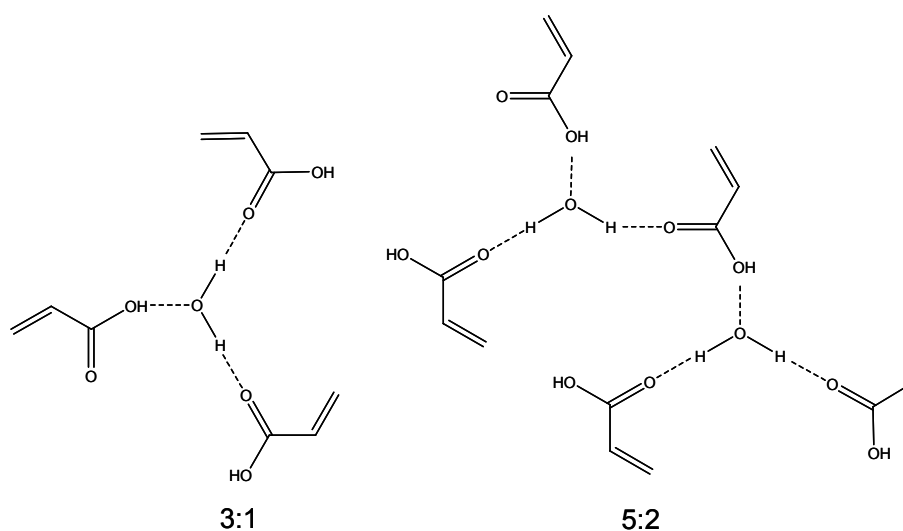


Abb. 5-47 Mögliche Konformation eines Acrylsäure / Wasser-Assoziates bei einem Verhältnis von Acrylsäure : Wasser von 3 : 1 bzw. 5 : 2.

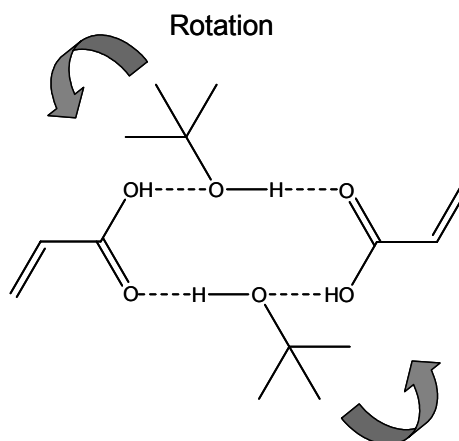
Da ein Maximum in der Rigidität durchlaufen wird, kann daraus gefolgert werden, dass unterhalb eines Molenbruches von  $x(\text{AA}) = 0,725$  kleinere Assoziate vorliegen als am Scheitelpunkt. Da der destabilisierende Wassereffekt jedoch mit steigender Wasserkonzentration zunimmt, kann daraus geschlossen werden, dass kleine Assoziate, ggf. einzelne solvatisierte Acrylsäuremoleküle reaktiver, sind als voluminöse Assoziate. Dies widerspricht den Behauptungen von Laborie, dass voluminöse lineare Assoziate die Polymerisation beschleunigen.



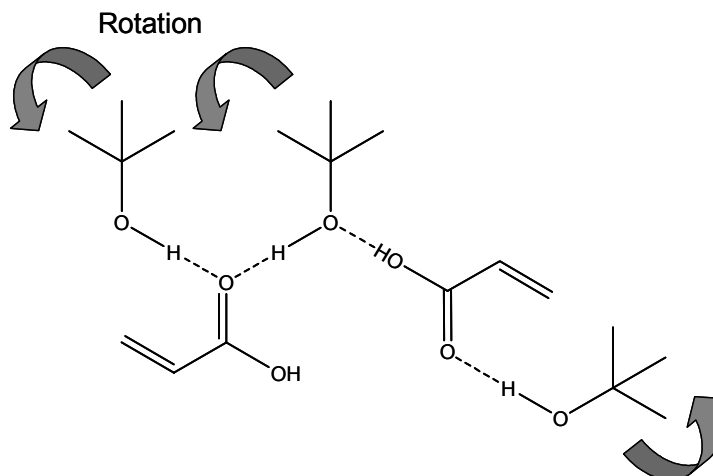
### 5.5.3. Separationsansatz zur Strukturaufklärung von Acrylsäureassoziaten

Zur Strukturaufklärung von Acrylsäureassoziaten dienen zum einen die Literatur bekannten Daten aus Abschnitt 3.5 sowie die Betrachtung der Einzelstrukturen mittels eines Separationsansatzes. Hierbei werden die Acrylsäuremoleküle durch Zusatz geeigneter Lösemittel in die entsprechende Assoziatstruktur gezwungen und ihnen der entsprechende Ramanshift zugeordnet.

- 1.) Acrylsäure ist in der Lage über Wasserstoffbrückenbindungen Carbonsäuredimere auszubilden, Acrylsäureester jedoch nicht. Der Ramanshift der C=C Doppelbindung und der C=O Doppelbindung von Methylacrylat ist dem einzelnen Acrylsäuremolekül sehr ähnlich. Die Lage des Ramanshifts der C=C und C=O Doppelbindung eines einzelnen Acrylsäuremoleküls können so bestimmt werden.
- 2.) Essigsäure liegt im flüssigen Zustand genauso wie Acrylsäure als Carbonsäuredimer vor. In [Lab-1977] wurde bereits durch Viskositätsuntersuchungen gefunden, dass sich die Viskosität von Acrylsäure beim Zusatz von Essigsäure nicht ändert. Hieraus wurde gefolgert dass sich Essigsäure in die Dimere Struktur von Acrylsäure mit einbaut und quasi ein „Platzwechsel“ stattfindet. Wenn dem so ist, darf sich die Lage des Ramansignals der C=O Bindung des Carbonsäuredimers beim Zusatz von Essigsäure nicht verändern.
- 3.) Das von Simon *et al* gefundene Raman-Signal bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  nimmt bei Anwesenheit von Wasser an Intensität zu.
  - a. Wenn das Signal bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  einem Acrylsäure / Lösemittel Mischzyklus zugeordnet werden kann, so müsste dieses bei Zugabe eines sterisch gehinderten Lösemittels wie *tert.*-Butanol verschwinden, da die entstehende Struktur aus sterischen Gründen nicht stabil ist. Die Molekulardynamik führt in solch einem Fall zur Zerschlagung des Mischzyklus.



- b. Wenn das Signal bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  zu einer linearen Assoziatstruktur gehört, dann kommt es ebenso aufgrund der sterischen Effekte beim Zusatz von *tert.*-Butanol zur Zerstörung der Assoziatstruktur. Sollten lineare Assoziate vorhanden sein, so muss das Signal bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  durch *t*-BuOH-Zugabe verschwinden. Weiterhin besteht die von Batuev und Laborie beschriebene lineare Assoziatstruktur nur aus Acrylsäuremolekülen. In die Struktur sind keine Lösemittelmoleküle eingebaut. Dies ist besonders bei hohen Lösemittelanteilen sehr unwahrscheinlich.



Die Experimente im Rahmen des Separationsansatzes werden in einem Bereich von 0...100 % an Monomer und Lösemittel bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Betrachtung der Raman-Signale erfolgt im interessanten Bereich von  $1760$  bis  $1590\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.5.4. Identifizierung von Acrylsäureassoziaten mittels Raman-Spektroskopie

Die Zuordnung der Raman-Signale erfolgt mittels des in Abschnitt 5.5.3 beschriebenen Separationsansatzes. C=C und C=O Signale befinden sich nach [Hes-2005] in einem Bereich von  $1760$  bis  $1590\text{ cm}^{-1}$ , wobei die C=C Signale eher bei niedrigeren Wellenzahlen und die C=O Signale eher bei höheren Wellenzahlen liegen. Befindet sich eine Carbonylgruppe in einer Wasserstoffbrücke, so wird der Ramanshift zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Je stärker hierbei die Wasserstoffbrücke ist, desto niedriger ist die Wellenzahl und umso geringer ist die Bindungsstärke der C=O-Bindung.

Methylacrylat (MA) zeigt im interessanten Bereich zwei große Signale (Abb. 5-48). Hierbei kann das Signal bei  $1727\text{ cm}^{-1}$  der C=O Bindung und das Signal bei  $1636\text{ cm}^{-1}$  der C=C Bindung zugeordnet werden. Es ist zu erkennen, dass die Bandenstruktur von Acrylsäure wesentlich komplexer ist. Es kommt zur Überlagerung von C=C und C=O Signalen.

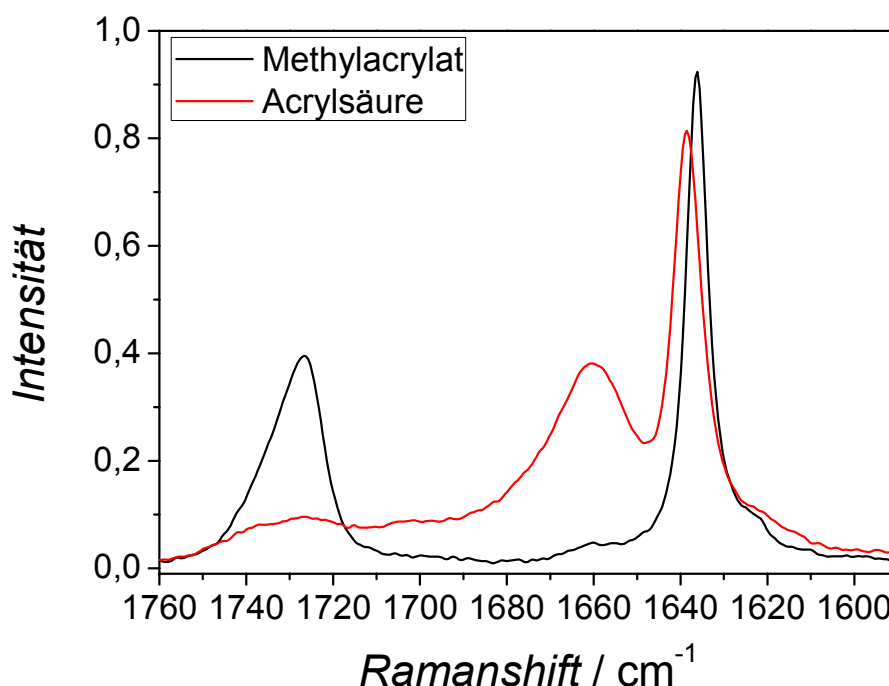


Abb. 5-48 Raman-Spektren von Methylacrylat und Acrylsäure im Bereich von 1760 – 1590  $\text{cm}^{-1}$  bei 25 °C.

Mithilfe des MA-Ramanshifts können nun erste Zuordnungen der Assoziatstruktur in Acrylsäure vorgenommen werden. Demnach muss das kleine Signal bei  $1726 \text{ cm}^{-1}$  zu einer C=O Bindung eines einzelnen Acrylsäuremoleküls gehören. Da Acrylsäure in der Flüssigphase fast ausschließlich als Carbonsäuredimer vorliegt, muss demzufolge die große Bande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  zur Carbonylgruppe des Carbonsäuredimers gehören. Das Signal bei  $1638 \text{ cm}^{-1}$  gehört analog zu MA, zu einer C=C Doppelbindung. Die Richtigkeit der Zuordnung kann verifiziert werden, wenn die Raman-Spektren von Acrylsäure als Feststoff und als Flüssigkeit betrachtet werden. Im Feststoff liegt Acrylsäure als Carbonsäuredimer in der Kristallstruktur vor. Einzelne Moleküle liegen gibt es kaum. Hier kann der Ramanshift der C=O Bindung bei  $1657 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert werden. Das Signal der C=C Doppelbindung bleibt bei  $1638 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verbreiterung der Bande bei  $1657 \text{ cm}^{-1}$  in der Flüssigphase beruht auf der Ausbildung von weiteren Assoziatstrukturen.

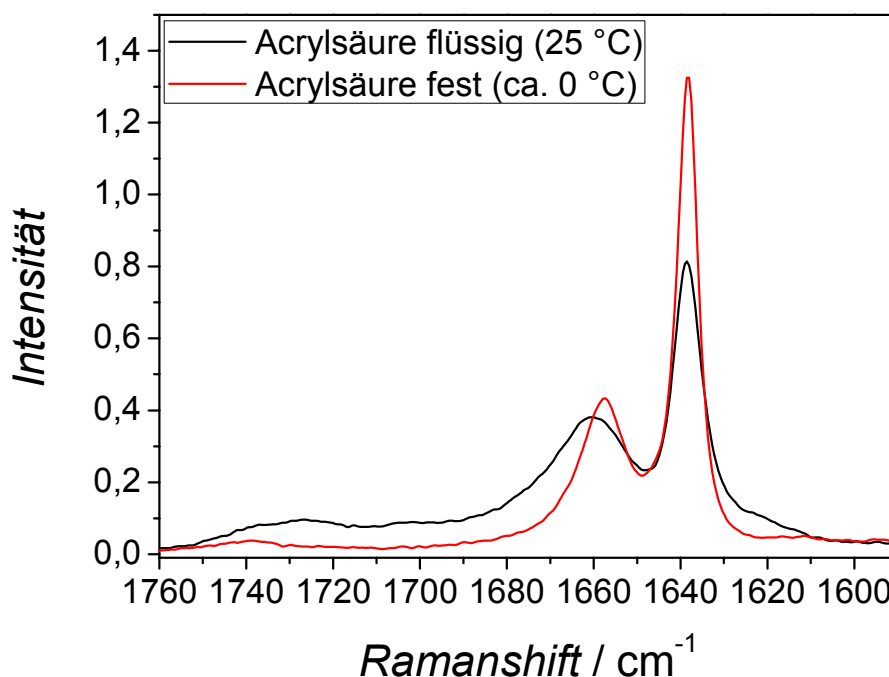


Abb. 5-49 Raman-Spektren von Acrylsäure fest und Acrylsäure flüssig im Bereich von 1760 – 1590  $\text{cm}^{-1}$ .

Setzt man Acrylsäure Wasser zu, so kommt es zur Ausbildung weiterer Acrylsäureassoziate. Bereits in [Sim-1958] wurde darauf hingewiesen, dass beim Zusatz von Wasser ein weiteres Signal bei 1690  $\text{cm}^{-1}$  entsteht und bei zunehmender Verdünnung an Intensität zunimmt. Das Signal bei 1660  $\text{cm}^{-1}$  blieb hingegen konstant. In [Sim-1958] sind jedoch keine Konzentrationsangaben bzw. Verdünnungsgrade angegeben. Abb. 5-49 zeigt die Veränderung der Raman-Signale im interessanten Bereich zwischen 1760 und 1590  $\text{cm}^{-1}$  bei Zugabe von Wasser. Es ist zu erkennen, dass die C=O Bande bei 1660  $\text{cm}^{-1}$  mit zunehmender Verdünnung an Intensität verliert. Dies widerspricht den Beobachtungen von Simons *et al.*. Das Carbonsäuredimer wird dem zu Folge aufgelöst. Dem gegenüber baut sich die bereits von Simon *et al.* beschriebene Bande bei 1690  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese wurde von Simon als Mischassoziat mit Wasser (Abb. 3-12) beschrieben. Das Signal der C=O Bande des einzelnen Acrylsäuremoleküls bei 1726  $\text{cm}^{-1}$  nimmt ebenfalls an Intensität zu. Bei der Verdünnung kommt es somit zu einer vermehrten Bildung an einzelnen Acrylsäuremolekülen. Die Schulter der C=C Bande (1638  $\text{cm}^{-1}$ ) bei 1623  $\text{cm}^{-1}$  nimmt zuerst an Intensität zu, dann jedoch in der Verdünnung an Intensität ab. Weiterhin kommt es bei der C=C Doppelbindung bei 1638  $\text{cm}^{-1}$ , mit zunehmender Verdünnung zu einer leichten Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Bindung wird geschwächt. Basierend auf den Untersuchungen in [Bub-1995] kann dem Raman-Signal bei 1638  $\text{cm}^{-1}$  die *cisoid*-Konfiguration von AA und dem Raman-Signal bei 1623  $\text{cm}^{-1}$  die *transoid*-Konfiguration von AA zugeordnet werden.

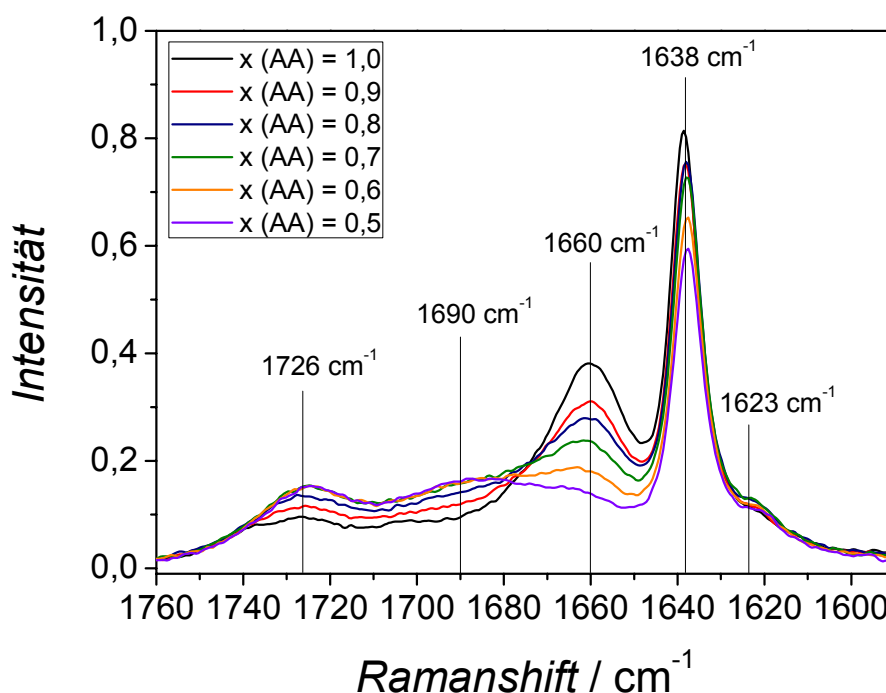


Abb. 5-50 Raman-Spektren von wässriger Acrylsäure im Bereich von 1760 – 1590 cm<sup>-1</sup> als Funktion des Molenbruchs an Acrylsäure bei 25 °C.

Abb. 5-51 zeigt konzentrationsabhängige Raman-Spektren des Systems Acrylsäure / Wasser, in welchen die Auflösung der Carbonsäuredimere sehr gut zu erkennen ist (Verschiebung des Ramanshifts von 1660 cm<sup>-1</sup> zu 1690 cm<sup>-1</sup>). Betrachtet werden kann der gesamte Konzentrationsbereich zwischen reiner Acrylsäure und reinem Wasser. Sollte es sich bei der Spezies bei 1690 cm<sup>-1</sup> tatsächlich um das von Simon *et al.* beschriebene Mischassoziat handeln, so müsste dieses Signal bei einem Austausch durch ein sterisch gehindertes Lösemittel wie Methanol und *tert.*-Butanol verschwinden. Da Carbonsäuren in Anwesenheit eines polaren, protischen Lösemittels zur sofortigen Fremdassoziation neigen, sollte dieser Effekt bereits bei kleinsten zugesetzten Mengen an Lösemittel auftreten. Mit den genannten Lösemitteln ist weiterhin die Ausbildung von linearen Assoziaten wie unter 3.5.1 beschrieben nicht möglich.

Abb. 5-52 und Abb. 5-53 zeigen die konzentrationsabhängigen Raman-Spektren der Systeme Acrylsäure / Methanol und Acrylsäure / *tert.*-Butanol. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass es beim Zusatz der sterisch gehinderten Lösemittel zur Auflösung des Carbonsäuredimers bei 1660 cm<sup>-1</sup> und zur Ausbildung der Assoziatstruktur bei 1690 cm<sup>-1</sup> kommt. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um einen Mischzyklus, oder ein lineares Assoziat handelt. Die Intensität der Signale bei 1726 cm<sup>-1</sup> und 1690 cm<sup>-1</sup> nehmen zwar mit Zunahme der Größe des aliphatischen Restes am Alkohol etwas an Intensität ab, dies kann jedoch durch die Polaritätsabnahme des Lösungsmittels begründet

werden. Mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels kann eine Carbonsäure weniger gut an der Carboxylgruppe solvatisiert werden. Je hydrophober das Lösungsmittel, umso mehr wird die Bildung des Carbonsäuredimers bevorzugt.

Da es sich nicht um ein zyklisches Mischassoziat und ein lineares Assoziat handeln kann, besteht nun die Frage darin, welche Assoziatstruktur vorliegt. Im Carbonsäuredimer liegen die stärksten Wasserstoffbrücken vor. Aufgrund dessen kommt es zu der großen Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber dem einzelnen Acrylsäuremolekül bei  $1726\text{ cm}^{-1}$ . Der Bereich dazwischen müsste demzufolge für Assoziat reserviert sein, bei welchen die Carbonylgruppe in eine gegenüber dem Carbonsäuredimer weniger starke Wasserstoffbrücke gezwungen wird. Die gesuchte Struktur kann aufgrund der analogen Wechselwirkungen mit Wasser sowie mit sterisch gehinderten polaren protischen Lösemitteln nicht sehr voluminös sein. Weiterhin liegt die Assoziatstruktur auch in reiner flüssiger Acrylsäure vor (siehe Abb. 5-49). Deshalb besteht die begründete Annahme, dass es sich bei der Assoziatstruktur um das Signal einer Carbonylgruppe in einem offenen Carbonsäuredimer in reiner Acrylsäure bzw. in Wasser, Methanol und *tert.*-Butanol um ein einzelnes mit Lösemittel solvatisiertes Acrylsäuremolekül handelt (Abb. 5-54).

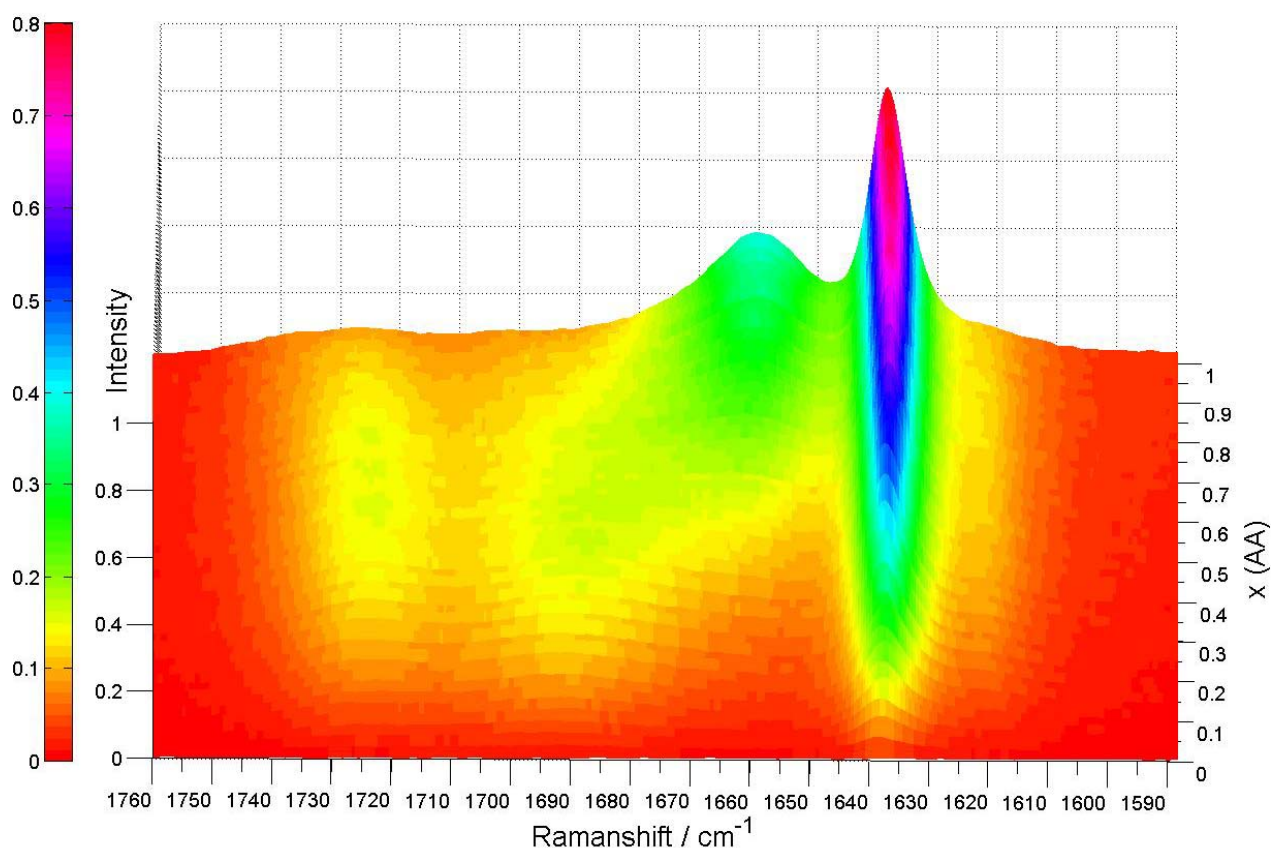


Abb. 5-51 Raman-Spektren des Systems Acrylsäure / Wasser im Bereich von  $1760 - 1590\text{ cm}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  als Funktion des Molenbruchs an Acrylsäure (Blickrichtung auf das Diagramm:  $45^\circ$  von oben).

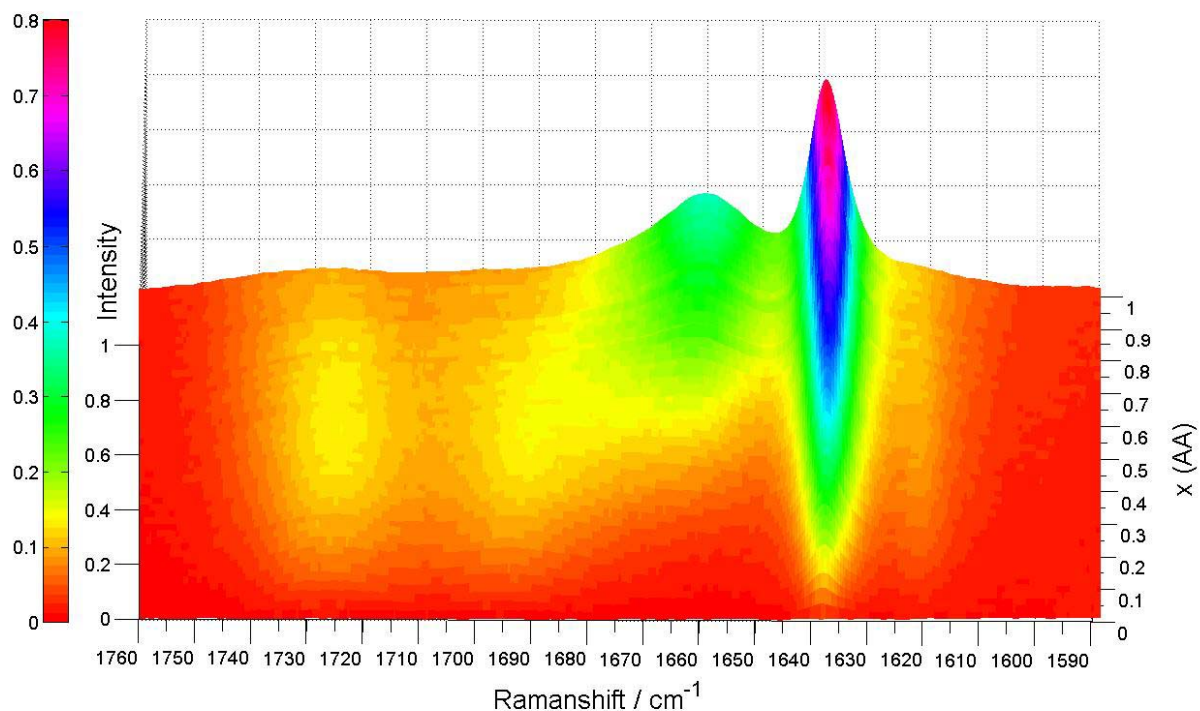


Abb. 5-52 Raman-Spektren des Systems Acrylsäure / Methanol im Bereich von 1760 – 1590  $\text{cm}^{-1}$  bei 25 °C als Funktion des Molenbruchs an Acrylsäure (Blickrichtung auf das Diagramm: 45° von oben).

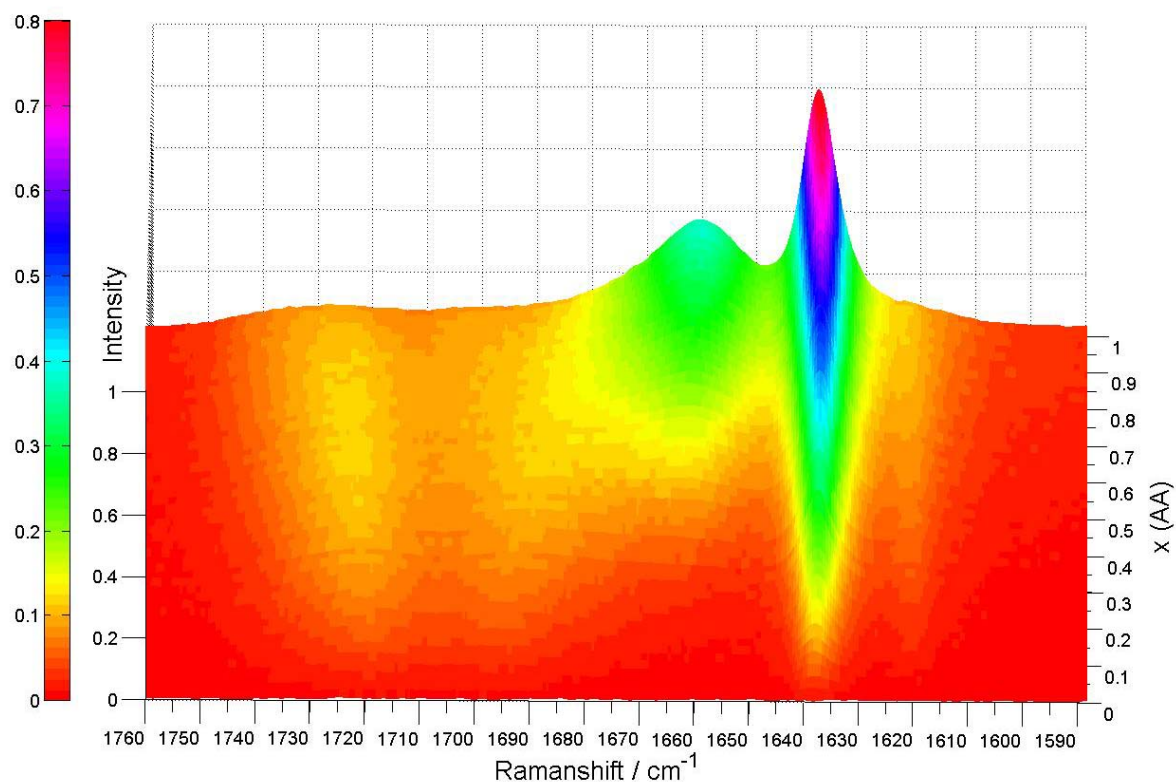


Abb. 5-53 Raman-Spektren des Systems Acrylsäure / *tert*-Butanol im Bereich von 1760 – 1590  $\text{cm}^{-1}$  bei 25 °C als Funktion des Molenbruchs an Acrylsäure (Blickrichtung auf das Diagramm: 45° von oben).



Diese Aussage wird bestärkt, wenn ein Lösemittelwechsel hin zu Essigsäure erfolgt. Essigsäure ist in der Lage sich in die Carbonsäuredimerenstruktur einzubauen. Es erfolgt quasi ein Platzwechsel zwischen einem Acrylsäure und einem Essigsäuremolekül (Abb. 5-55). Die Signale der einzelnen und einzeln / solvatisierten Acrylsäuremoleküle nehmen mit steigender Verdünnung an Essigsäure stetig ab.

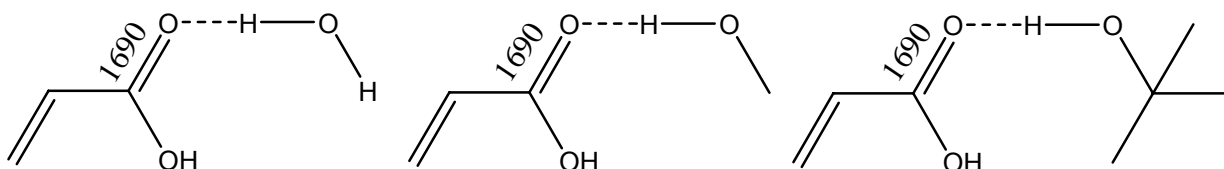


Abb. 5-54 Wahrscheinliche Assoziatstruktur in den Systemen Acrylsäure / Wasser, Acrylsäure / Methanol und Acrylsäure / *tert*-Butanol bei  $1690\text{ cm}^{-1}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

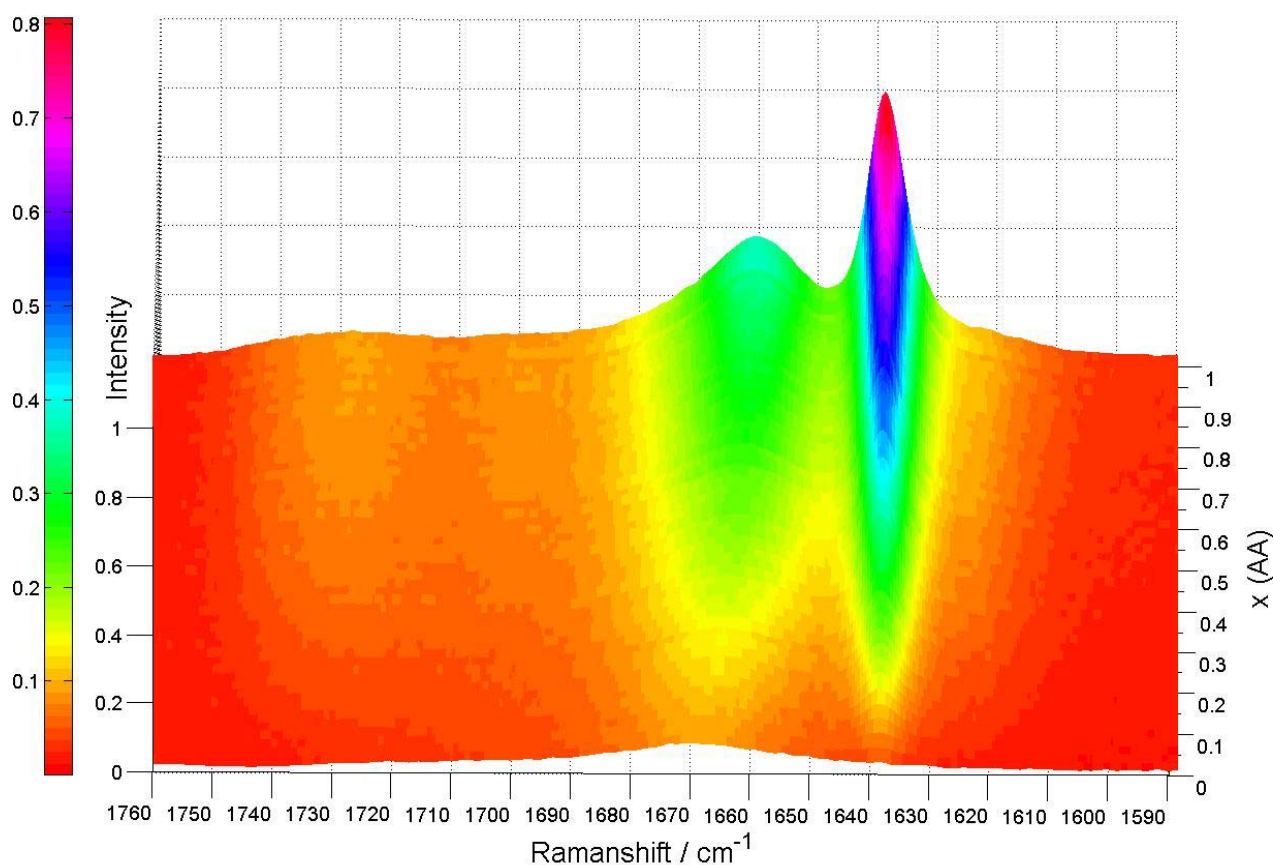


Abb. 5-55 Raman-Spektren des Systems Acrylsäure / Essigsäure im Bereich von  $1760 - 1590\text{ cm}^{-1}$  bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Funktion des Molenbruchs an Acrylsäure (Blickrichtung auf das Diagramm:  $45^{\circ}$  von oben).

In [Lab-1977] wurde weiterhin beschrieben, dass der Zusatz von polaren jedoch nicht protischen Lösemitteln wie Dioxan zu einer Ausbildung von linearen Assoziatstrukturen führt. Dies kann ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie des Systems Acrylsäure / Dioxan überprüft werden (Abb. 5-56).



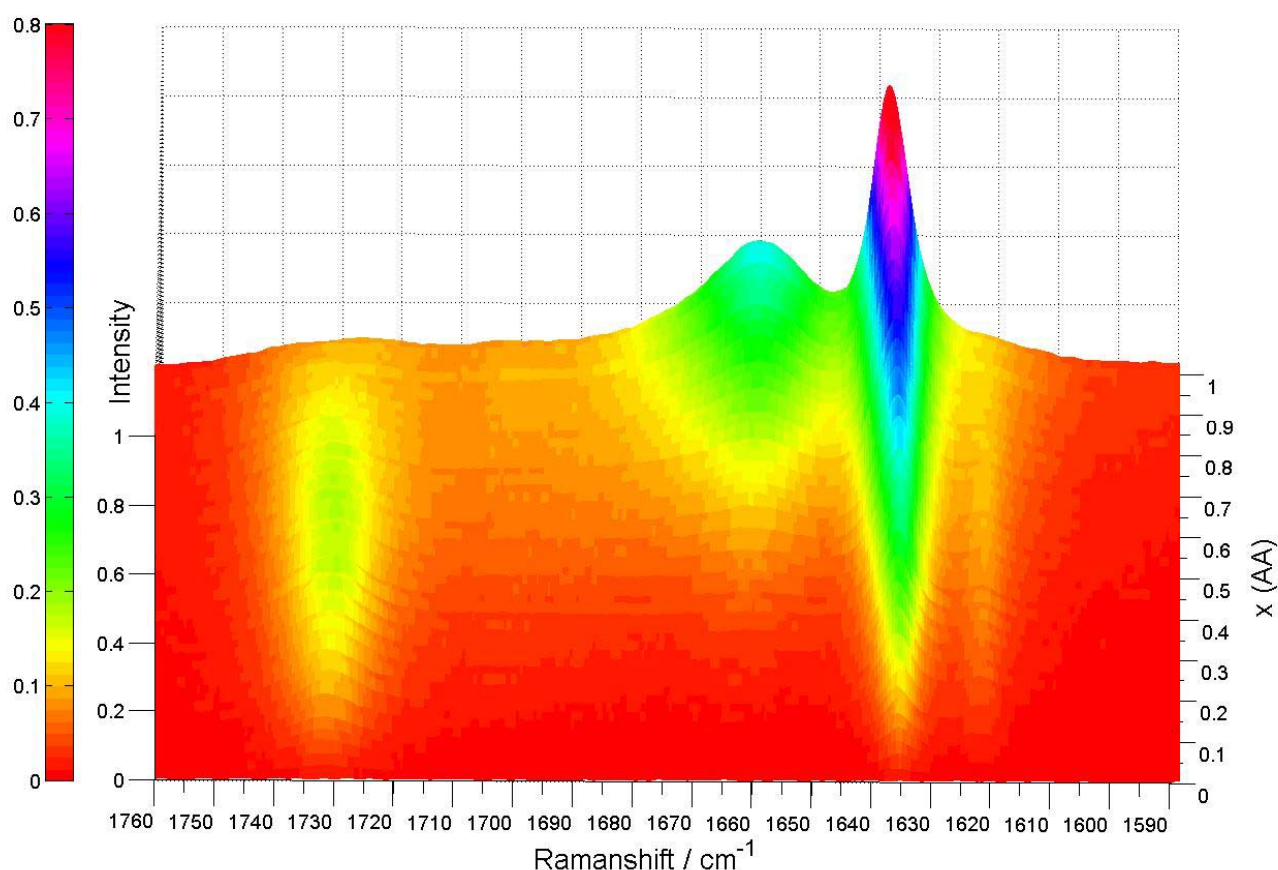


Abb. 5-56 Raman-Spektren des Systems Acrylsäure / Dioxan im Bereich von 1760 – 1590 cm<sup>-1</sup> bei 25 °C als Funktion des Molenbruchs an Acrylsäure (Blickrichtung auf das Diagramm: 45° von oben).

Es wird deutlich, dass es zu keinem Bandenwachstum im Bereich von 1690 cm<sup>-1</sup> kommt. Dies bestätigt weiterhin die These, dass das Signal bei 1690 cm<sup>-1</sup> auf die Beteiligung einer Wasserstoffbrücke an einer Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Dioxan als aprotisches polares Lösemittel ist nur in der Lage eine Wasserstoffbrücke zu akzeptieren, jedoch nicht aktiv auszubilden. Vielmehr kommt es zu einer vermehrten Akkumulation einzelner Acrylsäuremoleküle bei 1730 cm<sup>-1</sup>. Dioxan zerstört dem zu Folge das Carbonsäuredimer, solvatisiert jedoch Acrylsäure nicht weiter an der Carbonylgruppe.

Zusammenfassend konnte mittels Raman-Spektroskopie gezeigt werden, dass Acrylsäure nicht in einer linearen Assoziatform (vgl. [Bat-1960, Lab-1977]) vorliegt. Der destabilisierende Lösemittelleffekt muss demnach eine andere Ursache haben. Weitere Erkenntnisse können aus der Simulation der gemessenen Raman-Spektren gewonnen werden.

### 5.5.5. Simulation von Raman-Spektren

Die Überlagerung der C=C und C=O Signale in den untersuchten Systemen erschwert die Interpretation der Raman-Spektren deutlich, da nicht genau klar ist welcher Anteil der Signalintensität auf welche funktionelle Gruppe bzw. Assoziatstruktur zurückzuführen ist. Um dennoch Aussagen über die einzelnen Assoziatstrukturen treffen zu können wird der Versuch unternommen, den interessanten Bereich zwischen 1800 und 1550 cm<sup>-1</sup> mittels Lorentz-Funktionen zu simulieren. Hierbei kann das Simulationsspektrum als Superposition der einzelnen simulierten Banden aufgefasst werden. Die Anpassung des Simulationsspektrums erfolgt mittels der Minimierung der Fehlerquadrate zum Originalspektrum mittels MS EXCEL<sup>®</sup>. Die Simulation erfolgt mit den in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen Gleichungen und Parametern. Für die weiteren Untersuchungen werden die Raman-Spektren der Systeme (Acrylsäure / Wasser), (Acrylsäure / Dioxan), (Acrylsäure / Methanol), (Acrylsäure / *tert.*-Butanol), und (Acrylsäure / Essigsäure) simuliert. Als Beispiel ist nachfolgend die Simulation des Systems Acrylsäure / Wasser mittels Lorentz-Funktionen aufgeführt. Als Ergebnis der Simulation wird ein angepasster Parametersatz erhalten, mit welchem es möglich ist, die einzelnen Banden mittels der Lorentz-Funktion:

$$y = \frac{A}{2\pi} \cdot \frac{\omega}{\left(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0\right) + \left(\frac{\omega}{2}\right)^2}$$

zu berechnen (Tab. 5-19 und Tab. 5-20). Abb. 5-57 zeigt die graphische Darstellung simulierter Raman-Banden im System Acrylsäure / Wasser.

Tab. 5-19 Parametersatz für die Simulation der Raman-Banden im System Acrylsäure / Wasser für  $x(\text{AA}) = 1,0$  und  $x(\text{AA}) = 0,8$  bei 25 °C.

$x(\text{AA}) = 1,0$			$x(\text{AA}) = 0,8$		
$\nu - \nu_0$	$\omega$	$A$	$\nu - \nu_0$	$\omega$	$A$
1623	0,435	9,818	1623	1,08	14,067
1638	8,4195	7,269	1638	8,072	7,35
1660	11,586	22,080	1660	7,46	22,216
1690	2,826	42,119	1690	6,792	41,972
1726	2,507	24,695	1726	3,241	21,217

Tab. 5-20 Parametersatz für die Simulation der Raman-Banden im System Acrylsäure / Wasser für  $x(\text{AA}) = 0,5$  und  $x(\text{AA}) = 0,2$  bei 25 °C.

$x(\text{AA}) = 0,5$			$x(\text{AA}) = 0,2$		
$\nu - \nu_0$	$\omega$	$A$	$\nu - \nu_0$	$\omega$	$A$
1623	1,434	16,142	1623	1,023	17,26
1638	6,543	7,547	1638	4,027	8,079
1660	2,139	21,0861	1660	0,003	2,077
1690	9,542	41,514	1690	6,684	38,569
1726	3,226	18,623	1726	2,159	19,569

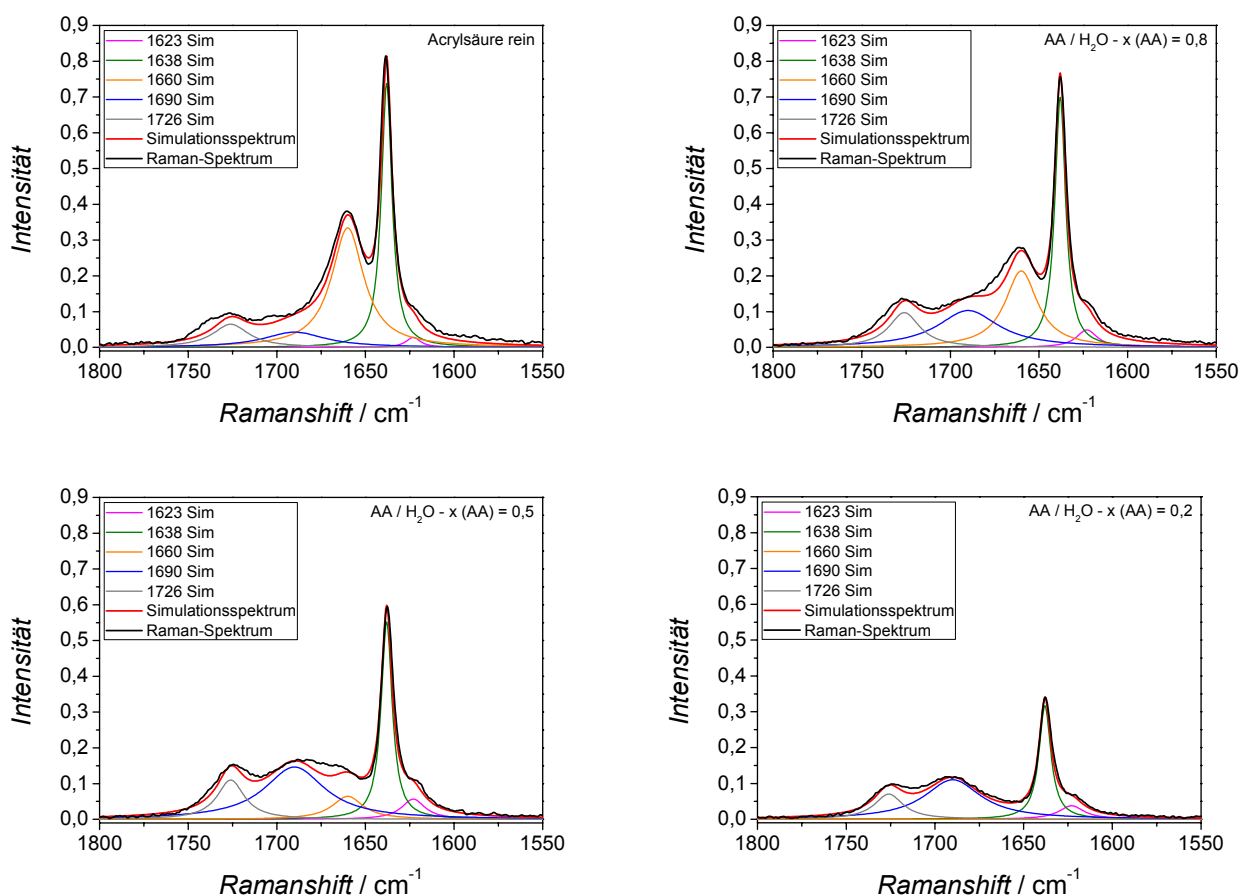


Abb. 5-57 Simulationsspektren des Systems Acrylsäure / Wasser bei einem Acrylsäureanteil von  $x(\text{AA}) = 0,2 / 0,5 / 0,8 / 1,0$  im Bereich von 1800 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  bei 25 °C (Simulation mittels Lorentz-Funktionen).

Da im Vorfeld 5 Signale im Bereich von 1800 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  gefunden wurden, dienen diese als Grundlage für die durchgeführte Simulation. Da es sich um feststehende Assoziatstrukturen handelt, wird mit einem fixen Bandenzentrum ( $\tilde{\nu}_0$ ) gearbeitet. Die Halbwertsbreite ( $\omega$ ) und die Bandenfläche ( $A$ ) werden entsprechende der Lorentz-Funktion nach dem kleinsten Fehlerquadrat minimiert.

Die graphische Darstellung der Simulation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Die Superposition kann abgebildet werden. Für die weiteren Acrylsäure / Lösemittelsysteme wird

analog verfahren. Auch hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. In Abb. 5-58 sind beispielhaft die Simulationsspektren der weiteren AA / Lösemittel-Systeme bei  $x(\text{AA}) = 0,8$  aufgeführt. Die Simulation dieser Spektren wird zur weiteren Auswertung verwendet.

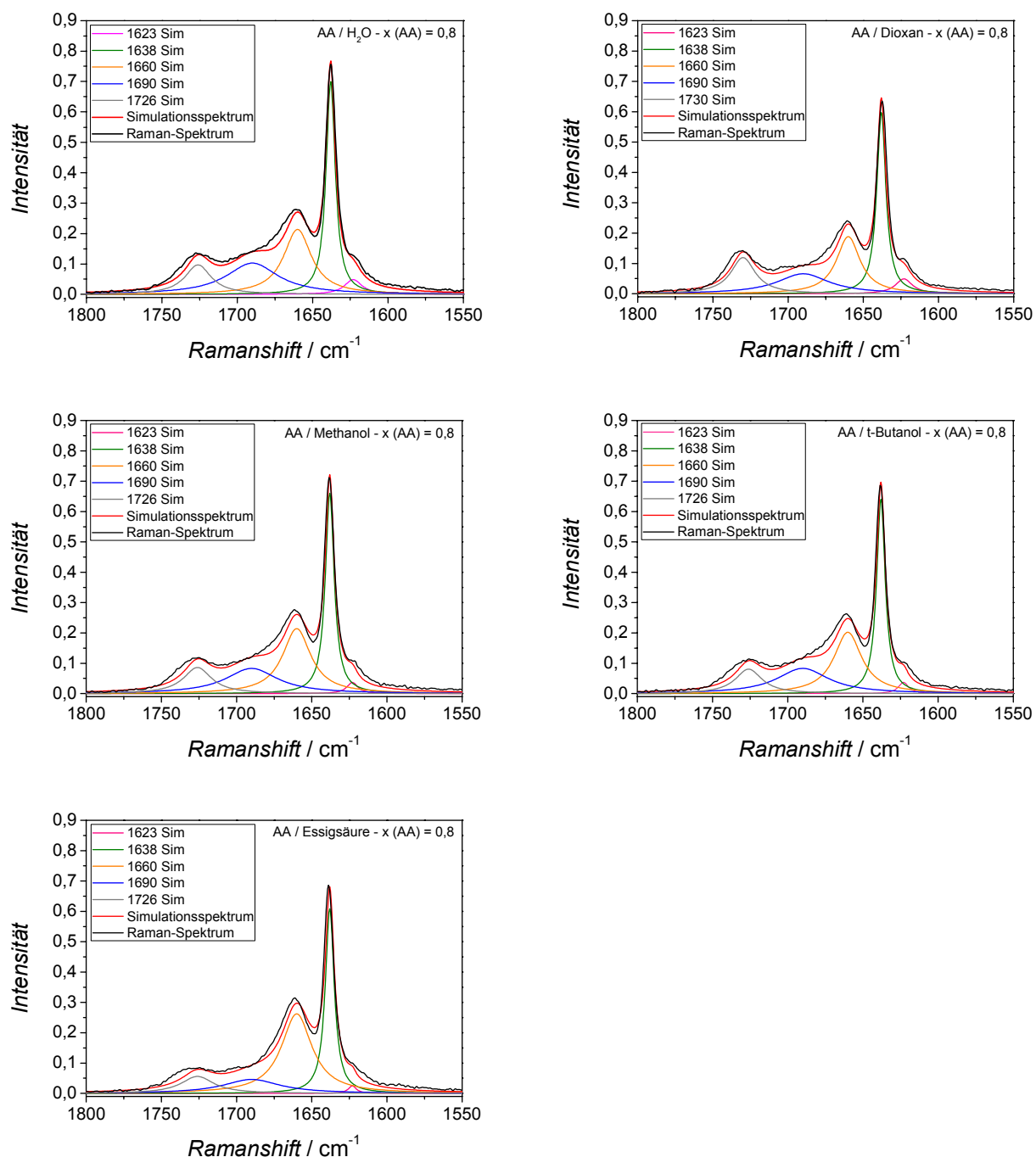


Abb. 5-58 Simulationsspektren des Systems (Acrylsäure / Wasser), (Acrylsäure / Dioxan), (Acrylsäure / Methanol), (Acrylsäure / *t*-Butanol) und (Acrylsäure / Essigsäure) bei einem Acrylsäureanteil von  $x(\text{AA}) = 0,8$  im Bereich von 1800 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  bei 25 °C (Simulation mittels Lorentz-Funktionen).

### 5.5.6. Quantifizierung von Assoziatstrukturen

Bei der Raman-Spektroskopie wird anders als bei der Infrarot-Spektroskopie nicht direkt die Schwingung der Bindung, sondern das nach der Laseranregung austretende inelastische Streulicht betrachtet. Aus diesem Grund ist eine einfache Quantifizierung wie bei der Infrarot-Spektroskopie nicht möglich, bei welcher das Bandenintegral direkt proportional der vorliegenden Spezies ist. Im Falle der Raman-Spektroskopie müssen zuerst die optischen Eigenschaften des Mediums überprüft werden. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Anregungswellenlänge des Raman-Lasers keine Absorption stattfinden darf. Wäre dies doch der Fall, so würde das eintretende Laserlicht in der Flüssigkeit abgeschwächt. Ein geringeres Maß an erzeugter Streustrahlung wäre die Folge, was die endgültige Raman-Intensität vermindern würde. Der Ramanshift wird immer als Verschiebung zur Rayleigh-Linie (Anregungswellenlänge des Raman-Lasers) angegeben. Der Bereich in dem die Raman-Signale zu beobachten sind, befindet sich somit im nahen Infrarot (NIR) und nicht im mittleren Infrarot, wie durch die Angabe der Wellenzahl impliziert wird. Deshalb muss das Spektrum bei der absoluten Absorption im NIR-Bereich betrachtet werden. Wird das austretende Streulicht auf dem Weg zur CCD-Kamera in der Flüssigkeit absorbiert, so kommt es zu einer weiteren Abschwächung der Raman-Intensität.

Zur Prüfung der optischen Eigenschaften der untersuchten Acrylsäure / Lösemittel-Gemische wurden NIR-Spektren aller verwendeten Reinsubstanzen aufgenommen (Abb. 5-59).

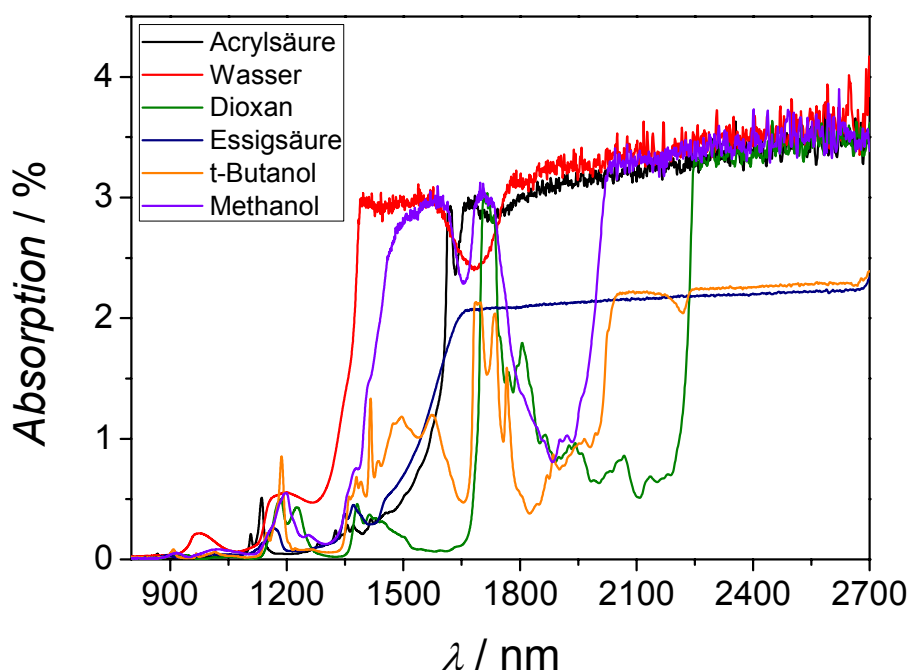


Abb. 5-59 NIR-Spektrum von Acrylsäure, Wasser, Dioxan, Essigsäure, Methanol und *t*-Butanol im Bereich von 800 – 2700 nm, bei 25 °C.

Die Anregungswellenlänge des verwendeten Raman-Lasers liegt bei 1064 nm. Betrachtet man die NIR-Spektren so erkennt man, dass die maximale Absorption im Falle von Wasser bei 0,068 % liegt (Abb. 5-60). In Mischungen der untersuchten Stoffe liegt die Absorption bei der Anregungswellenlänge des Raman-Lasers zwischen den beiden Extremwerten Acrylsäure und reinem Lösemittel. Aufgrund der geringen Absorption bei der Anregungswellenlänge kann der daraus resultierende Fehler vernachlässigt werden.

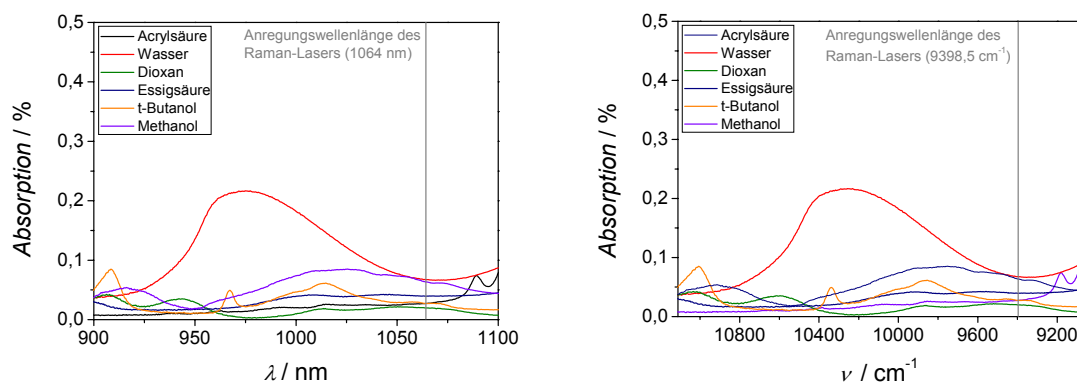


Abb. 5-60 NIR-Spektrum von Acrylsäure, Wasser, Dioxan, Essigsäure, Methanol und *t*-Butanol im Bereich von 900 – 1100 nm bzw. 9091 – 11111  $\text{cm}^{-1}$ , bei 25 °C.

Die Betrachtung des Ramanshifts im NIR-Bereich ausgehend von der Rayleigh-Linie liefert die notwendigen Informationen über die Absorption des Streulichtes nach der Anregung (Abb. 5-61).

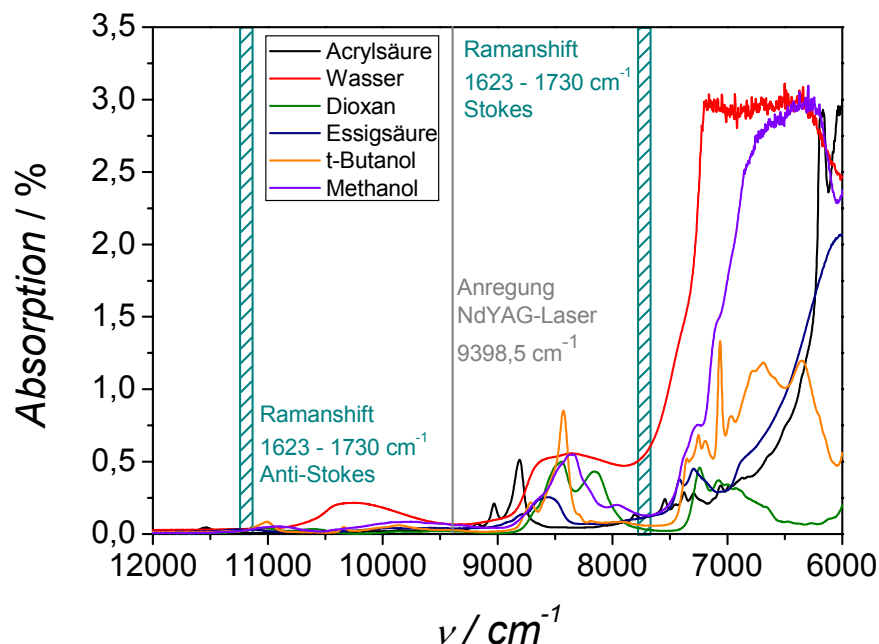


Abb. 5-61 Betrachtung des Ramanshifts ausgehend von der Rayleigh-Linie in den NIR-Spektren von Acrylsäure, Wasser, Dioxan, Essigsäure, Methanol und *t*-Butanol bei 25 °C.

Die Absorption im Bereich des betrachteten Ramanshifts beträgt im Maximum für reines Wasser 0,6 % (Stokes-Streuung). Für alle anderen Lösemittel übersteigt die Absorption 0,14 % nicht. Im Bereich der Anti-Stokes-Streuung findet keine Absorption statt.

Da es sowohl bei der Anregungswellenlänge als auch im Bereich des Ramanshifts zu vernachlässigbaren Absorptionen der Laser bzw. Streustrahlung kommt, besteht im vorliegenden Fall die Möglichkeit der Quantifizierung. Eine Proportionalität zwischen dem Bandenintegral und der Konzentration der zugehörigen Spezies ist gegeben. Die entsprechenden Bandenintegrale können mittels des in Abschnitt 5.5.5 beschriebenen Simulationsverfahrens ermittelt werden. Für die Quantifizierung wird das Gesamtbandenintegral der Carbonylsignale für alle untersuchten Konzentrationen durch Addition ermittelt und nachfolgend die Bandenfläche der einzelnen Assoziatstrukturen auf diesen Gesamtanteil bezogen. Abb. 5-62 zeigt die Quantifizierung der Acrylsäureassoziate in den Lösemitteln Wasser, Dioxan, Methanol und *tert.*-Butanol.

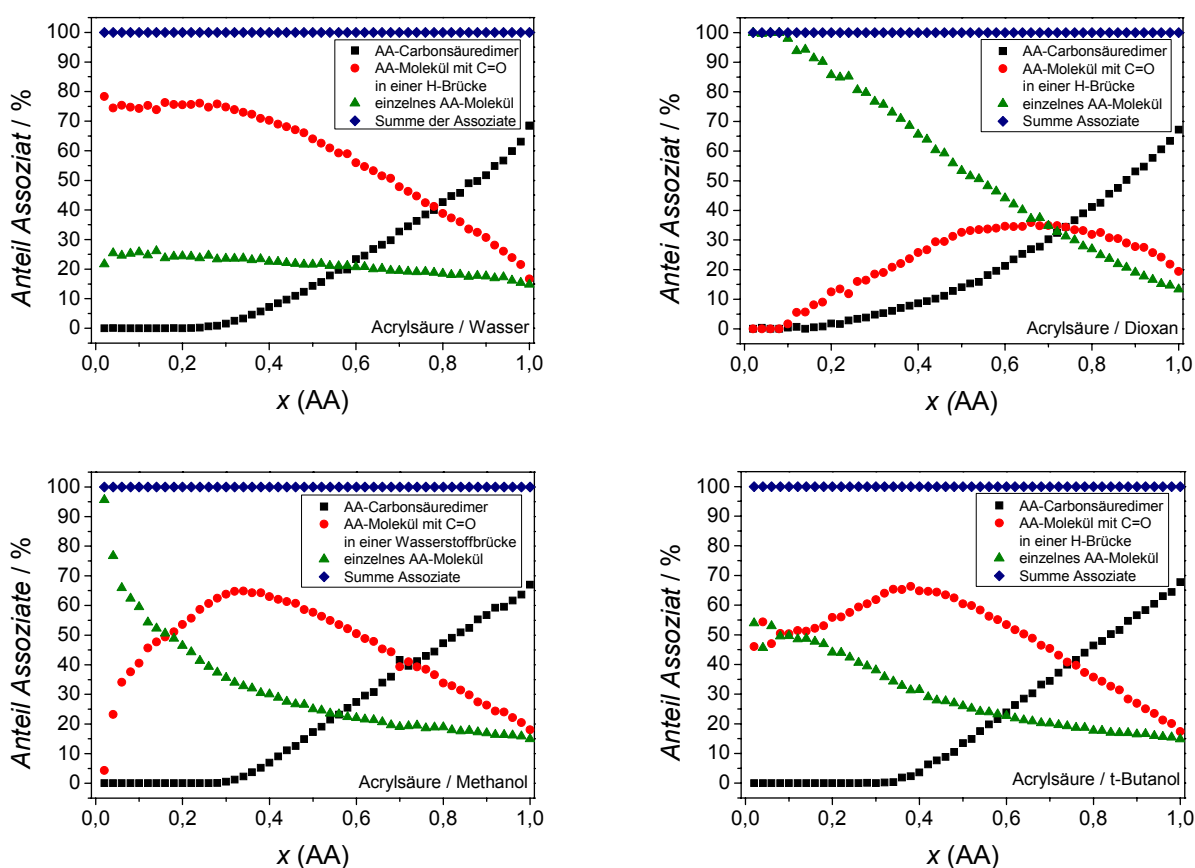


Abb. 5-62 Quantifizierung von Acrylsäureassoziaten in Wasser, Dioxan, Methanol und *tert.*-Butanol bei 25 °C.

In allen untersuchten Systemen wird das Carbonsäuredimer mit steigender Lösemittelkonzentration zerstört. Ab einem Molenbruch von  $x(\text{AA}) = 0,3$  liegt kaum noch Carbonsäuredimer vor. Im Falle von Wasser wird das Carbonsäuredimer in die solvatisierte Form bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  umgewandelt. Das einzelne

an der Carbonylgruppe solvatisierte AA-Molekül akkumuliert sich bis in die höchsten Verdünnungsgrade. Die Konzentration des einzelnen, nicht solvatisierten AA-Moleküls bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  steigt bei Verdünnung mit Wasser leicht an. Bei Dioxan, Methanol und *tert.*-Butanol durchläuft der prozentuale Anteil der einzelnen solvatisierten AA-Moleküle ein Maximum und fällt bei starken Verdünnungen immer weiter ab. Im Gegensatz zu wässrigen System kommt es hier zu einer Akkumulation der einzelnen, nicht solvatisierten AA-Moleküle bei zunehmender Verdünnung. Besonders im Falle von Dioxan fällt die besonders schnelle Akkumulation der einzelnen AA-Moleküle auf. Dies ist darauf zurückzuführen dass Dioxan alleinig als H-Brücken Akzeptor und nicht als Donor fungieren kann. Die beiden untersuchten Alkohole zeigen untereinander ein ähnliches Verhalten, wobei die Akkumulation der einzelnen nicht solvatisierten AA-Moleküle im Falle von Methanol größer ist als bei *tert.*-Butanol.

Eine Quantifizierung für das System Acrylsäure / Essigsäure ist nicht möglich, da aus den Raman-Spektren die Unterscheidung von zyklischen Acrylsäure / Acrylsäure- und zyklischen Acrylsäure / Essigsäure-Assoziaten nicht möglich ist (Abb. 5-63).

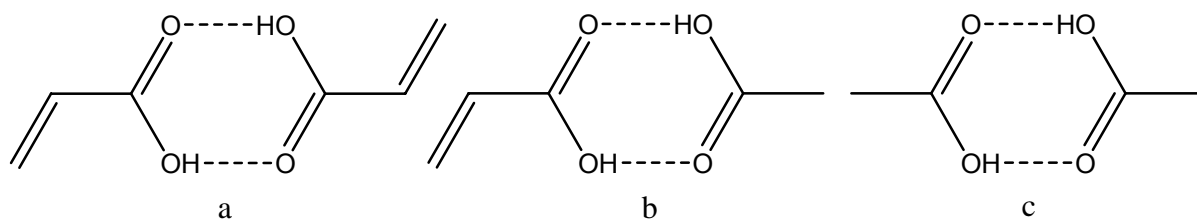


Abb. 5-63 Übersicht über die Assoziatstrukturen in Acrylsäure / Essigsäure-Mischungen – a) AA-Carbonsäuredimer, b) AA / HAc-Carbonsäuremischdimer, c) HAc-Carbonsäuredimer.

Da für den destabilisierenden Wassereinfluss von Laborie spezielle Acrylsäureassoziate in polaren Lösemitteln verantwortlich gemacht wurden, soll deren Auf- bzw. Abbau näher betrachtet werden (Abb. 5-64). Der Ramanshift des einzigen Assoziates bei welchem eine Solvatisierung beobachtet werden kann liegt bei  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Hier ist zu erkennen, dass sich das Assoziat in den Lösemitteln Wasser, Methanol und *tert.*-Butanol bis zu einem Molenbruch von  $x(\text{AA}) = 0,4$  kontinuierlich auf fast dem selbem Niveau befindet. Erst unterhalb von  $x(\text{AA}) = 0,4$  kommt es zu einem Abfall des Assoziatanteils in MeOH und *t*-BuOH. In Wasser bleibt der Assoziatanteil ab  $x(\text{AA}) = 0,4$  konstant. In Dioxan kommt es zur Ausbildung eines Maximums bei  $x(\text{AA}) = 0,7$ . Bei weiterer Verdünnung nimmt der Assoziatanteil in Dioxan zusehends ab. Der prozentuale Anteil des Assoziates liegt jedoch in Dioxan weit unterhalb des Anteils in den anderen Lösemitteln. Da jedoch in Dioxan ebenfalls ein destabilisierender Einfluss gefunden wurde, kann dieser perse nicht auf eine bestimmte Assoziatstruktur zurückgeführt werden.



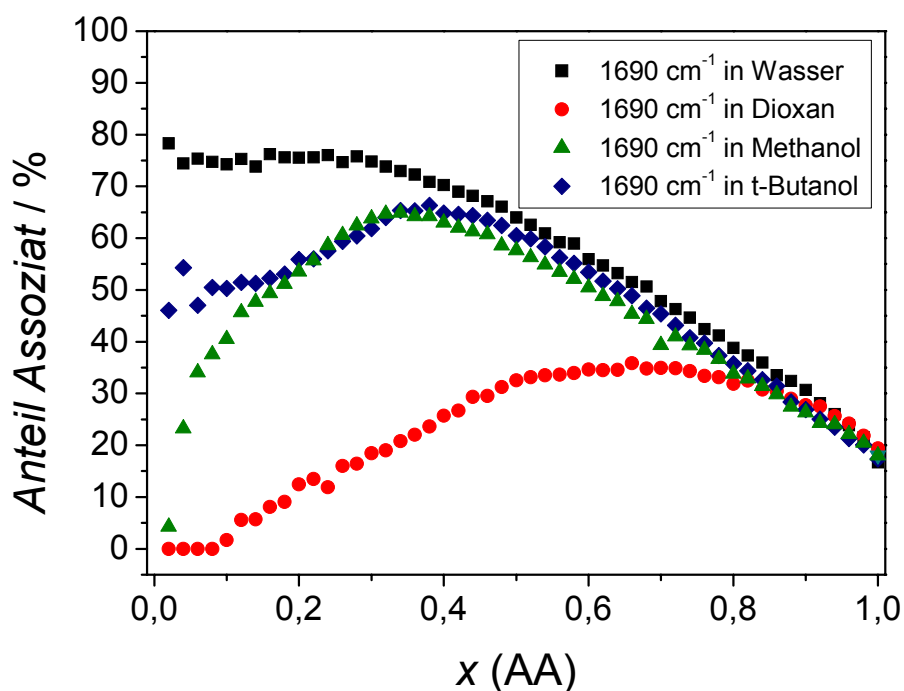


Abb. 5-64 Übersicht der Akkumulation von einzelnen, an der Carbonylgruppe solvatisierten Acrylsäureassoziaten ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ) in Wasser, Dioxan, Methanol und *t*-Butanol bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 5.5.7. Reaktivitätsanalyse

Die Betrachtung der Carbonylsignale liefert eine Übersicht über die vorhandene Menge an Assoziaten. Um Aussagen über die Reaktivität von Acrylsäure im Bezug auf eine spontane Polymerisation treffen zu können ist es notwendig, sich die Signale der C=C-Doppelbindung näher zu betrachten. Hierbei spielt die bereits in Abb. 5-50 gefundene Schulter der C=C-Bande bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  eine zentrale Rolle. In (Abb. 5-65) ist die Ausbildung der Schulter beim Vergleich von Acrylsäure (flüssig), Acrylsäure (fest) und wässriger Acrylsäure deutlich zu erkennen. In fester Acrylsäure wird keine Schulter gefunden. Hier liegt Acrylsäure alleinig als Carbonsäuredimer im Kristall vor. Im Kristall ist die *cisoiden*-Konfiguration von AA bevorzugt ( $\text{C}=\text{C}$ -Ramanshift =  $1638\text{ cm}^{-1}$ ). In flüssiger Acrylsäure wird die Dimerenstruktur teilweise zerstört. Die Ausbildung von einzelnen AA-Molekülen und offenen Dimeren führt anscheinend zur Ausbildung der *transoiden*-Konfiguration von AA (Schulter bei  $1623\text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Effekt wird bei Zugabe von Wasser verstärkt. Die zunehmende Bildung von einzelnen solvatisierten AA-Molekülen fördert somit die Ausbildung der *transoiden*-Konfiguration. Nach [Hes-2005] kann die Verschiebung eines Raman-Signals zu geringeren Wellenzahlen als eine Schwächung der Bindung gedeutet werden. Vereinfacht wird dieser Vorgang mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschrieben. Die Schwingungsfrequenz der Bindung wird bei einer Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen abgesenkt, was eine Reduzierung der Kraftkonstante zur Folge hat. Die Kraftkonstante kann als ein Maß für die Bindungsstärke (analog zur Federkonstante im Hook'schen

Gesetz) angesehen werden. Der Bindungsabstand der C=C-Bindung verlängert sich. Dieser Effekt ist aus der Literatur vom Übergang der *cisoiden*- in die *transoide*-Form bekannt.

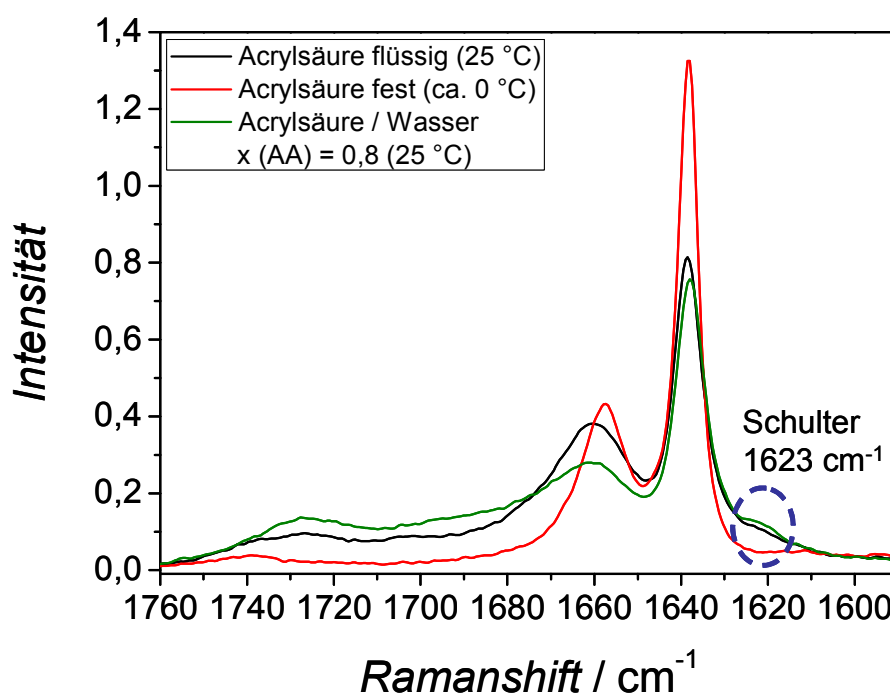


Abb. 5-65 Vergleich der Raman-Spektren von Acrylsäure (flüssig), Acrylsäure (fest) und wässriger Acrylsäure.

Genauso wie bei den Untersuchungen der Carbonylgruppe in AA kann das Bandenintegral der C=C-Doppelbindung als ein Maß für die Häufigkeit der vorliegenden Spezies gedeutet werden. Betrachtet man das Bandenintegral bei 1623  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 5-66) so ist zu erkennen, dass beim Zusatz von polaren Lösemitteln das Bandenintegral trotz Verdünnung zunimmt. Es wird offensichtlich mehr Acrylsäure mit einer labileren C=C-Doppelbindung gebildet. Die Kurven von Wasser, Dioxan, Methanol und *tert.*-Butanol durchlaufen ein Maximum, welches bei  $x(\text{AA}) = 0,5$  lokalisiert werden kann. Noch deutlicher wird dieser Effekt, wenn die Bandenintegrale auf den Molenbruch an Acrylsäure bezogen werden. Hierbei ist festzustellen, dass sich speziell in Wasser der Anteil des *transoiden*-Assoziates bis in die höchsten Verdünnungsgrade akkumuliert, wohingegen die Reaktivität in Dioxan, Methanol und *tert.*-Butanol hin zu großen Lösemittelanteilen abnimmt. Dieses Verhalten spiegelt die Stabilitäten der vermessenen Acrylsäure / Lösemittel-Systeme wieder. Speziell bei Wasser war zu beobachten, dass die Inhibierungsperiode trotz zunehmender Verdünnung immer weiter abnahm. Selbiges konnte auch für Dioxan beobachtet werden, jedoch war hier der *IP*-Abfall nicht so stark ausgeprägt wie in Wasser. Die beiden Lösemittel mit der geringsten Akkumulation (MeOH und *t*-BuOH) zeigten bei geringen Verdünnungsgraden keine Änderung der *IP* gegenüber reiner Acrylsäure. Bei zunehmender

Verdünnung trat eine *IP*-Erhöhung auf, welche im vorliegenden Experiment auf den Abfall der reaktiven Spezies bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  zurückgeführt werden kann.

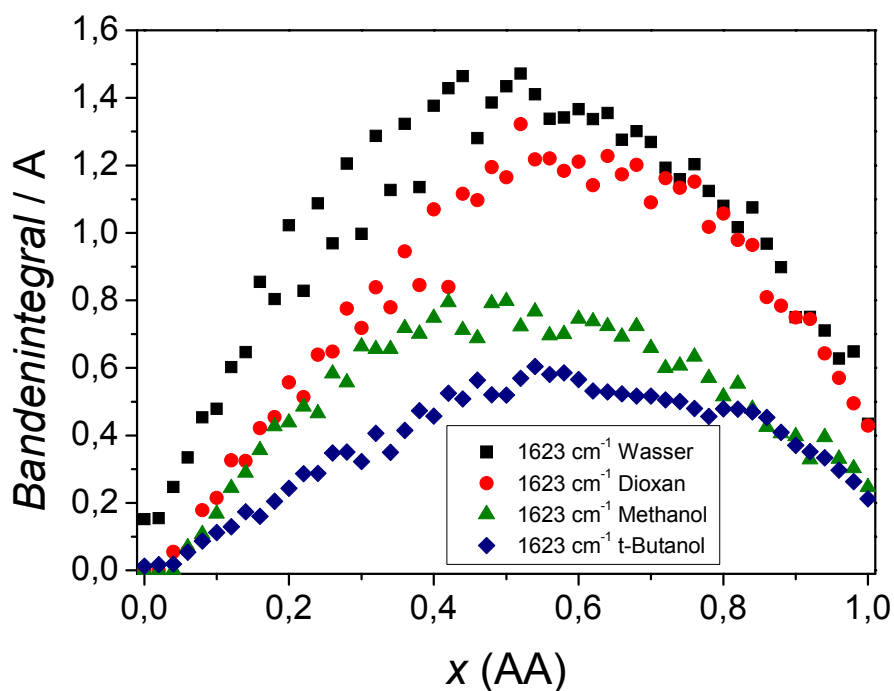


Abb. 5-66 Übersicht der Bandenintegrale bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  in Wasser, Dioxan, Methanol und *t*-Butanol bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

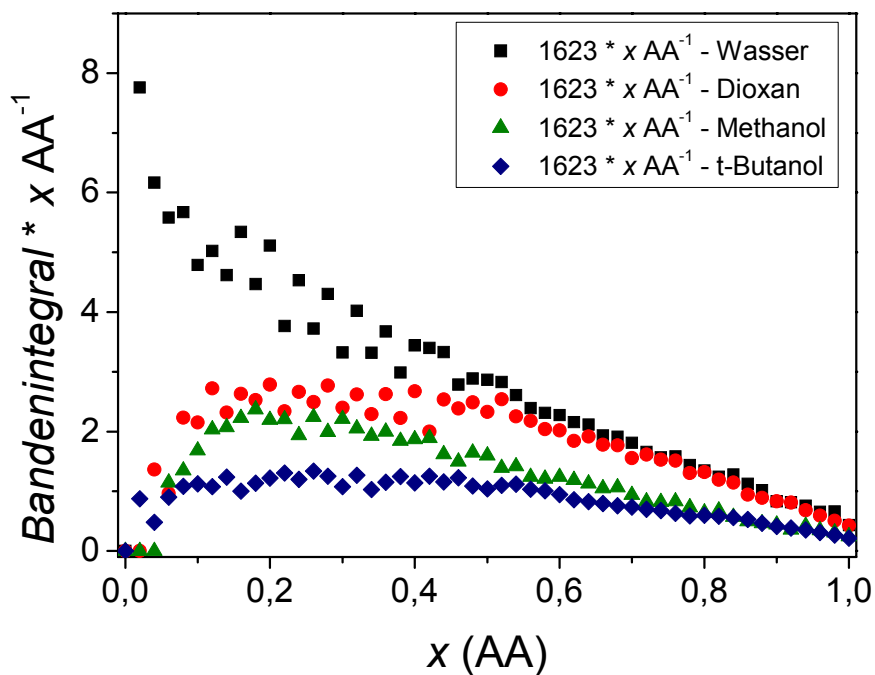


Abb. 5-67 Übersicht der Bandenintegrale bezogen auf den Molenbruch an Acrylsäure, bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  in Wasser, Dioxan, Methanol und *t*-Butanol bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Zusammenfassend wurde gefunden, dass die Stabilität in der Reihenfolge von *tert.*-Butanol, über Methanol und 1,4-Dioxan zu Wasser hin abnimmt. Dies korreliert mit der gefundenen Fläche des Bandenintegrals bei  $1623\text{ cm}^{-1}$ . Je größer das Bandenintegral bei  $1623\text{ cm}^{-1}$ , desto mehr an *transoider*-Acrylsäure liegt im System vor (Abb. 5-68) und umso polymerisationsfreudiger ist die Acrylsäure / Lösemittel-Mischung (Tab. 5-21). Speziell in Wasser kommt es bei zunehmender Verdünnung zur Akkumulation der *transoiden*-Acrylsäurestruktur. Diese ist im Ramanshift zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und besitzt somit eine labilere C=C-Doppelbindung, was zu einer Erhöhung der Reaktivität des Systems führt. Bei einer Schwächung der C=C-Doppelbindung kommt es statistisch bei derselben Anzahl von Molekülstößen, häufiger zu einer Reaktion. Der Einfluss des Lösemittels besteht in der Solvatisierung von Acrylsäure an der Carboxylgruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen. Je mehr ein Lösemittel in der Lage ist über Wasserstoffbrücken an der Carboxylgruppe von Acrylsäure zu koordinieren und somit die Elektronendichte in der C=C-Doppelbindung zu erniedrigen, desto stärker ausgeprägt ist der destabilisierende Effekt.

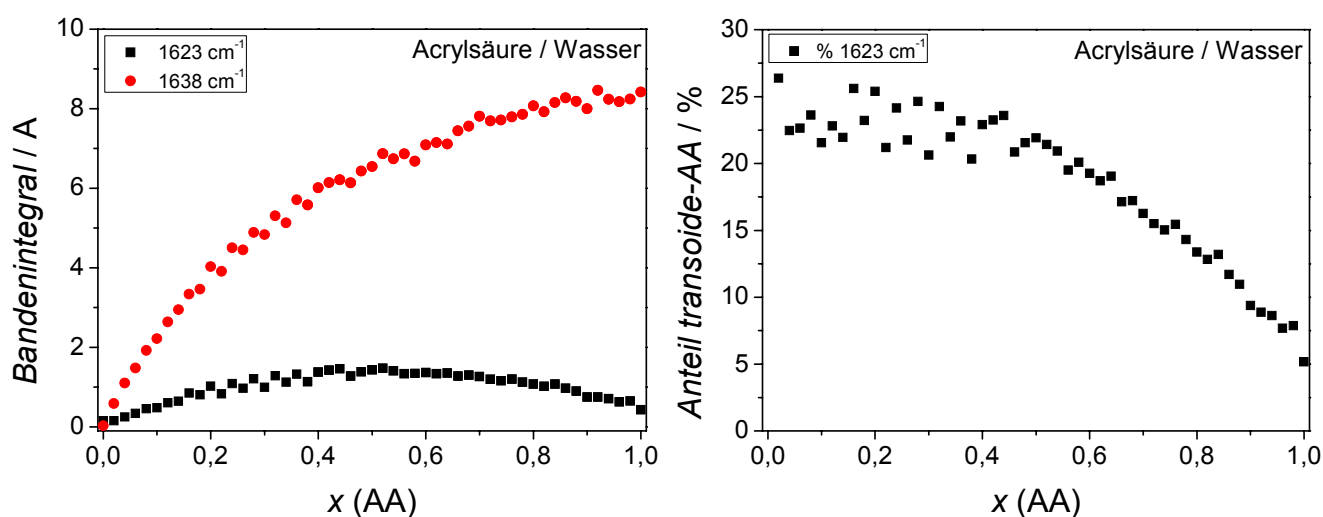


Abb. 5-68 Akkumulation von transoider Acrylsäure in Acrylsäure / Wasser-Mischungen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tab. 5-21 *IP* von Acrylsäure als Korrelation mit dem Bandenintegral bei  $1623\text{ cm}^{-1}$ .

	IP von AA	Bandenintegral bei $1623\text{ cm}^{-1}$
tert.-Butanol		
Methanol		
Dioxan		
Wasser		

---

Eine Ausnahme bilden die untersuchten Systeme AA / Essigsäure und AA / Trifluoressigsäure. In diesen Systemen ist keine Flächenänderung des Bandenintegrals bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, jedoch kommt es beim Zusatz der genannten Säuren zu einem Stabilitätsverlust des Systems. Dies kann damit erklärt werden, dass es bei der Zugabe von Carbonsäuren alleinig zur Ausbildung von Carbonsäuredimeren kommt. Da nur sehr wenige Moleküle in einer offenen Dimerenstruktur vorliegen ist keine Änderung des Bandenintegrals bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Das Signal der C=C-Doppelbindung liegt weiterhin bei  $1638\text{ cm}^{-1}$ . In diesen Fällen ist die Bestimmung der Bandenintegrale zur Ermittlung der Stabilität nicht geeignet.

---

## 5.6. Diacrylsäure

### 5.6.1. Synthese und quantitative Analytik von Diacrylsäure

Da Diacrylsäure in Reinform nicht im Handel erhältlich ist, ist es notwendig einen geeigneten Standard zur Kalibrierung der HPLC-Analytik selbst herzustellen. Die Syntheseroute geht von Acrylsäure aus, welche unter geeigneter Stabilisierung zur Vermeidung der Polymerisation in ein oligomeres Gemisch überführt wird. Eine Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt mittels Vakuumdestillation und Adsorption. Die Quantifizierung des Diacrylsäureanteils erfolgt mittels NMR-Spektroskopie.

#### Synthese:

Zur Synthese wird 1 kg Acrylsäure mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ und 5 g Phenothiazin in einem 2 L Dreihalskolben vorgelegt und unter ständigem Rühren bei 135 °C für 75 h am Rückfluss zu einem mit DiAA angereicherten Oligomerengemisch umgesetzt. Hierbei färbt sich die Reaktionsmischung zuerst gelb (durch Lösen von PTZ) und im Laufe der Reaktion dunkelbraun (PTZ Abbauprodukte). Aufgrund des steigenden Oligomerenanteils kommt es zu einem Viskositätsanstieg.

#### Aufarbeitung:

Um eine bessere Trennwirkung bei der Destillation zu erzielen, wird eine 25 cm hohe Glaskolonne mit 3 mm ( $d_A$ ) Raschigringen verwendet. Aufgrund der hohen Temperaturen in der Kolonne, muss der spontanen Polymerisation von Acrylsäure und Diacrylsäure vorgebeugt werden. Zu diesem Zweck werden immer abwechselnd Schüttungen aus Raschigringen und Phenothiazin in die Kolonne eingebracht. Bei der Destillation löst das als Rücklauf zurückfließende Kondensat das PTZ und stabilisiert so, sowohl das Kolonnenprofil als auch den Kolonnensumpf. Um die Vakuumpumpe vor Acrylsäuredämpfen zu schützen werden dieser zwei Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff vorgeschaltet. Diese müssen in regelmäßigen Abständen abgetaut und entleert werden. Wird dies nicht durchgeführt, so kann es aufgrund von anwachsenden Acrylsäurekristallen zu einer Verschlechterung des Vakuums bis hin zur Verstopfung der Vakuumleitung kommen [Pfe-2009c].

Im ersten Destillationsschritt werden ca. 500 ml des Reaktionsgemisches bei 7 mbar (abs.) bis zu einer Kopftemperatur von 110 °C abdestilliert. Hierbei wird ein Gemisch gewonnen welches vorwiegend aus Acrylsäure und Diacrylsäure besteht. Die höheren Oligomere verbleiben als Schwersieder im Sumpf und können verworfen werden. Das Destillat I wird erneut über die Kolonne destilliert, bis eine Kopftemperatur von 139 °C bei 9 mbar erreicht ist. Der entstandene ölige, stark gelbliche Sumpf wird nun in einer einfachen Destillation in einem Temperaturbereich von 139 bis 144,5 °C über Kopf gezogen. Auf diese Weise können 21,1 g an Rohdiacrylsäure gewonnen werden, welche aufgrund des

noch hohen Phenothiazinanteils stark gelblich ist. Der PTZ-Anteil ist so hoch, das beim Versetzen einer Probe mit zwei Tropfen Wasser, sofort ein hellgelber Niederschlag von PTZ ausfällt [Pfe-2009c].

Für die weitere Reinigung und die Entfernung des Stabilisators werden nun 8,2 g Rohdiacrylsäure in 35 ml MTBE gelöst und mit 5 g sauer gewaschener, getrockneter Aktivkohle versetzt. Das Gemisch wird nun für 10 min geschüttelt. Im Anschluss kann die Aktivkohle mittels Zentrifugation abgetrennt werden. Dieser Vorgang wird insgesamt 5-mal durchgeführt. Die gereinigte Lösung ist nun klar. MTBE kann an einem Rotationsverdampfer abgezogen werden. Hierbei wird die Temperatur im Rotationsverdampfer bei 9 mbar von 20, bis auf 45 °C gesteigert. Resultat sind 3,5 g Diacrylsäure [Pfe-2009c]

### Quantitative Analytik:

Zur quantitativen Bestimmung werden die Verhältnisse der Integralintensitäten zueinander bestimmt. Hierbei werden alle Komponenten ins Verhältnis zum Integral des TriAA-Signals bei 4,21 ppm gesetzt. Da sich alle Signale von DiAA mit den Signalen anderer Komponenten überlagern, muss das Integral von DiAA mittels Subtraktion ermittelt werden. Die Integrale werden über die Protonenanzahl gewichtet und anschließend die Stoffmengenanteile durch die Summe der gewichteten Integrale aller Komponenten bestimmt (Tab. 5-22).

Tab. 5-22 Berechnung der Stoffmengenanteile aller Komponenten in der Reindiacrylsäure zur Bestimmung des Diacrylsäuregehaltes [Pfe-2009c].

<i>Chemische Verschiebung / (Protonenanzahl) (Komponente)</i>	<i>Integral</i>	<i>Wichtung</i>	<i>Stoffmengenanteile in (mol mol<sup>-1</sup>)</i>
4,21 ppm / (2H) (TriAA)	1	1,000	0,046
6,36 ppm / (1H) (AS)	0,33	0,660	0,031
5,99 ppm / (1H) (AS/TriAA/DiAA)	10,28	---	---
[=>DiAA]	---	18,900	0,875
3,80 ppm / (2H) (3HPA)	0,13	0,130	0,006
1,93 ppm / (3H) (Essigsäure)	1,36	0,906	0,042
Summe		<u>21,596</u>	<u>1,000</u>

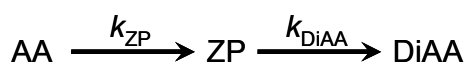
Zur Quantifizierung von DiAA werden die Tab. 5-22 angegebenen Komponenten verwendet. Weitere Verunreinigungen sind im NMR ebenfalls zu erkennen, diese sind jedoch von der Konzentration her so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Nach der Aufarbeitung konnte eine Diacrylsäure mit einer Reinheit von 87,5 % (mol mol<sup>-1</sup>) als Kalibrierstandard erhalten werden.

### 5.6.2. Bildungskinetik von Diacrylsäure

Die Bestimmung der Bildungskinetik von Diacrylsäure erfolgt nach dem in Kapitel 4.6.1 beschriebenen Verfahren. Die quantitative Analytik für Diacrylsäure wurde wie in Abschnitt 4.6.2 beschrieben mittels HPLC durchgeführt. Alle Messungen erfolgten als Funktion von Temperatur und Wassergehalt (Abb. 5-69).

Abb. 5-69 zeigt, dass die Bildung von Diacrylsäure stark von der Temperatur abhängt. Mit steigender Temperatur beschleunigt sich die Diacrylsäurebildung. Es ist zu erkennen, dass der Konzentrations- / Zeit-Verlauf eine „Anlaufphase“ ausbildet. Weiterhin verkleinert sich die „Anlaufphase“ mit zunehmender Temperatur. Die DiAA-Bildung ist zuerst verzögert, setzt dann allerdings nach einiger Zeit verstärkt ein. Dieses Konzentrations- / Zeit-Profil kann nicht wie aus der Literatur bekannt, mit einer Reaktionskinetik 2. Ordnung beschrieben werden [Wam-1988, Son-2002].

Der Kurvenverlauf deutet auf das Vorhandensein einer Folgereaktion hin, wobei Diacrylsäure das Folgeprodukt darstellt. Die Verkürzung der Anlaufphase könnte somit auf die unterschiedlich starke Änderung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ZP}$  und  $k_{DiAA}$  der Reaktion in Gl. 5-6 zurückzuführen sein.



Gl. 5-6

Abb. 5-70 zeigt den qualitativen Verlauf einer Folgereaktion 1. Ordnung bezogen auf die Diacrylsäurebildung. In Abb. 5-70a ist die Reaktionstemperatur niedrig, das Verhältnis zwischen  $k_{ZP}$  und  $k_{DiAA}$  ist sehr klein. Die Anlaufphase ist demnach sehr groß ausgeprägt. Abb. 5-70b zeigt die Folgereaktion bei höheren Temperaturen.  $k_{ZP}$  ist stärker von der Temperatur abhängig als  $k_{DiAA}$ . Das Verhältnis von  $k_{ZP}$  zu  $k_{DiAA}$  steigt, die Anlaufphase verkürzt sich. In Abb. 5-70c ist die Folgereaktion bei sehr hohen Temperaturen abgebildet.  $k_{ZP}$  nimmt weiterhin stärker zu als  $k_{DiAA}$ , die Anlaufphase wird weiter verkürzt.



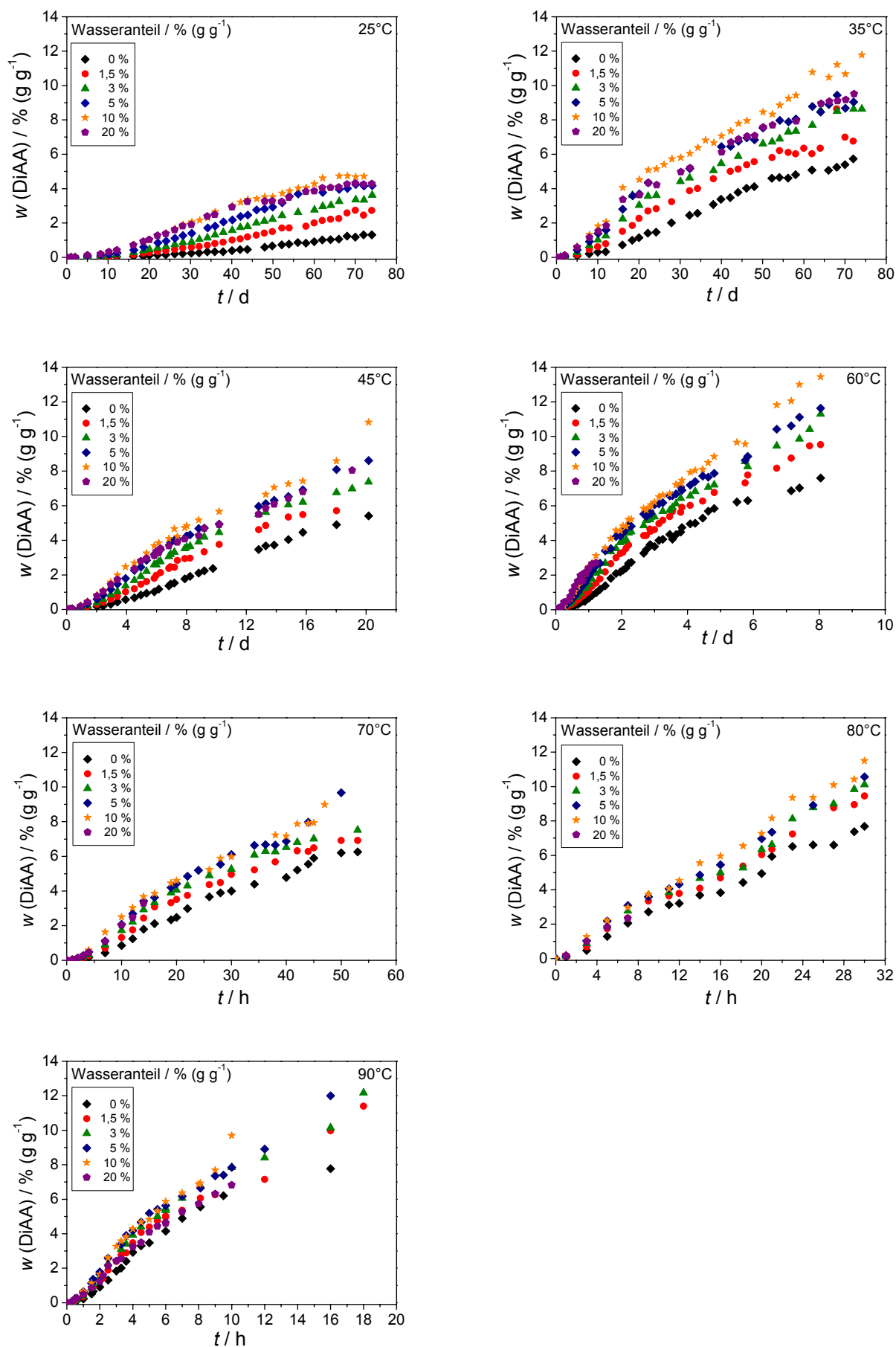


Abb. 5-69 Bildungskinetik von Diacrylsäure bei 25, 35, 45, 60, 70, 80 und 90 °C als Funktion des Wassergehaltes [Pfe-2009a].

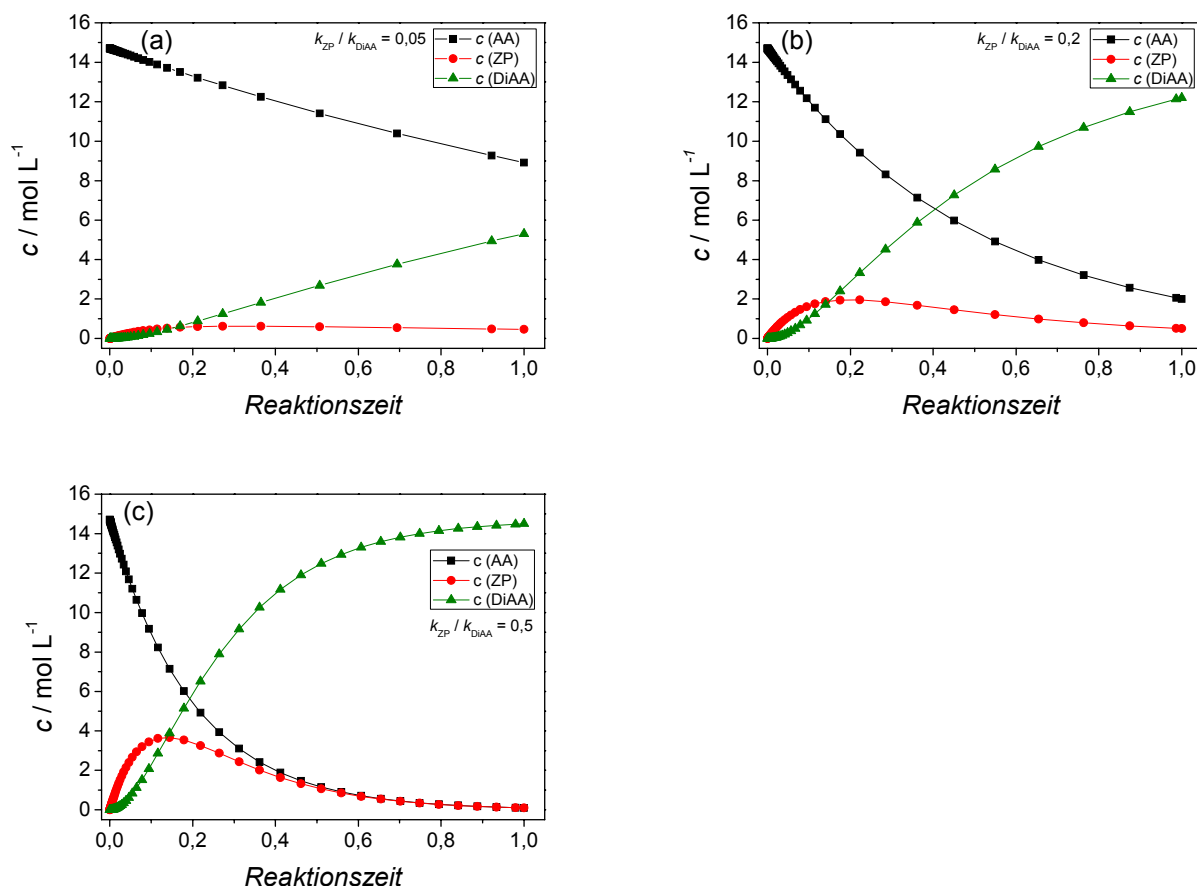


Abb. 5-70 Beispielhafter Verlauf einer Folgereaktion 1. Ordnung bei (a) niedriger Temperatur, (b) mittlerer Temperatur, (c) hoher Temperatur (vgl. Abb. 5-69, DiAA-Messungen im Bereich von 25 bis 90 °C). Der Konzentrations- / Zeit-Verlauf der gezeigten Diagramme wurde mittels Presto® Kinetics simuliert.

Vergleicht man die Messungen in [Wam-1988] mit den in [Pfe-2009a] durchgeführten Untersuchungen, so stellt man eine gute Übereinstimmung der Messwerte fest (Abb. 5-71 und Abb. 5-72). In [Wam-1988] wurde jedoch strikt von einer Kinetik zweiter Ordnung ausgegangen. Aufgrund der geringen Messwerdichte kann dies noch als gerechtfertigt angesehen werden. Messungen in einem erweiterten Parameterbereich zeigen jedoch eine deutliche Abweichung von diesem Ansatz. Im Bereich der Anlaufphase sind bei Wampler keine Messpunkte vorhanden, welche die Annahme einer Folgereaktion gerechtfertigt hätten. Die Messwerte von Wampler fallen zwar geringfügig niedriger aus, jedoch ist der qualitative Verlauf der Messwerte analog zu den hier vorgestellten Messergebnissen.

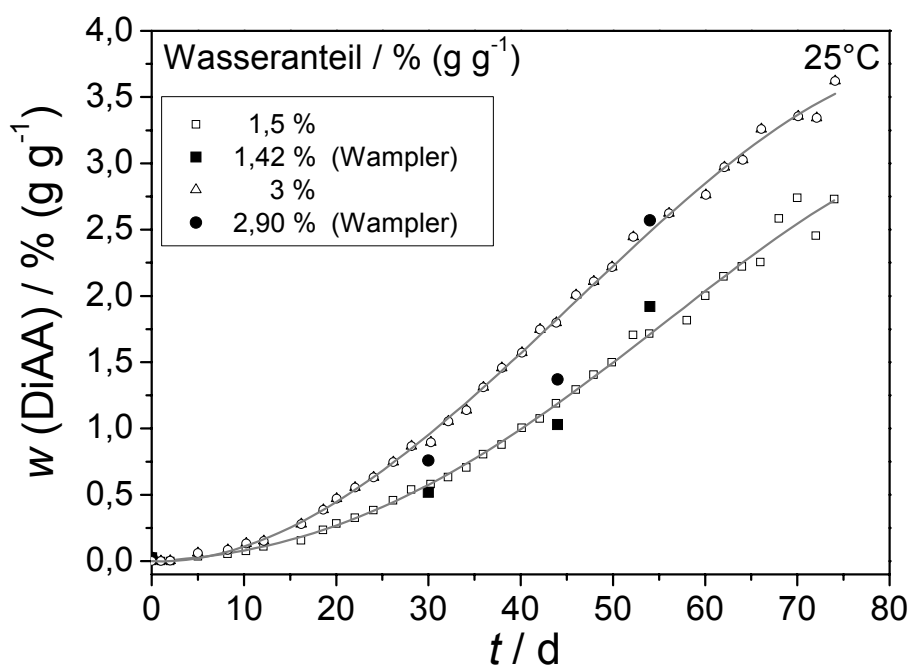


Abb. 5-71 Diacrylsäurebildung in Acrylsäure im Batch bei 25 °C, als Funktion des Wassergehaltes (Vergleich [Wam-1988] und [Pfe-2009a]). Linien zwischen den Messpunkten dienen zur optischen Führung.

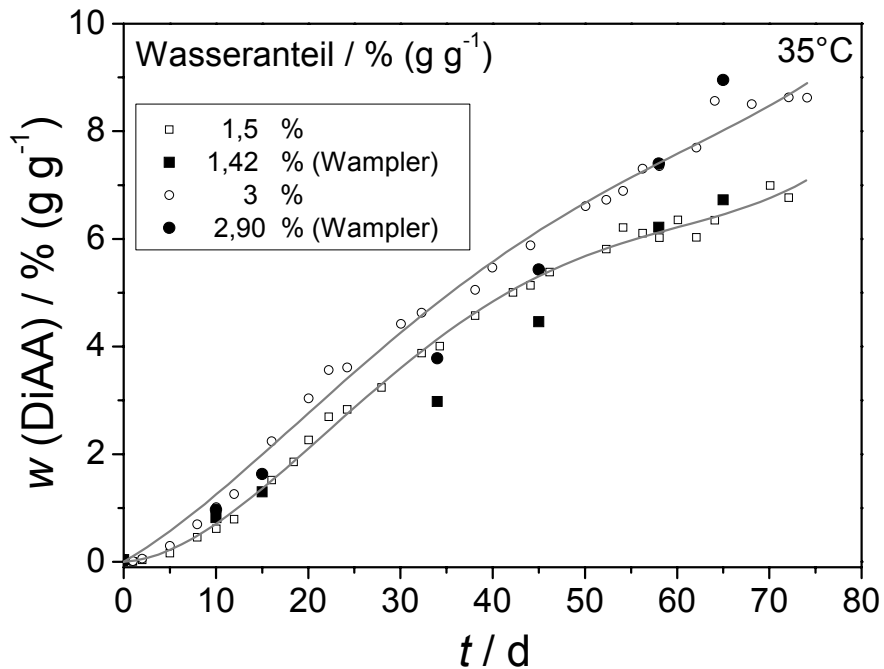


Abb. 5-72 Diacrylsäurebildung in Acrylsäure im Batch bei 35 °C, als Funktion des Wassergehaltes (Vergleich [Wam-1988] und [Pfe-2009a]). Linien zwischen den Messpunkten dienen zur optischen Führung.

Es stellt sich die Frage welche Spezies als Zwischenprodukt einer Folgereaktion in Frage kommen könnte. Verfolgt man den Mechanismus der protonenkatalysierten Michael-Addition (Abb. 3-9) so kann davon ausgegangen werden, dass keine der entstehenden Zwischenstufen so langlebig ist damit sie sich in der Reaktionsmischung akkumulieren könnte. Ein interessanter Ansatz für einen möglichen Bildungsweg, welcher eine Folgereaktion stützt, liefert die selektive Anlagerung von Wasser an die C=C-Doppelbindung von Acrylsäure in  $\beta$ -Position. Acrylsäure kann im Molekül an zwei verschiedenen Stellen protoniert werden, am  $\beta$ -Kohlenstoff oder an der Carboxylgruppe. Findet eine Protonierung am  $\beta$ -Kohlenstoff statt, so besteht wie bereits in Abb. 3-10 gezeigt durch eine Anti-Markovnikov-Reaktion die Möglichkeit der selektiven Bildung von 3-Hydroxypropionsäure. In 3-HPA ist die Alkoholfunktion nukleophiler als die Carboxylgruppe. Wird nun ein anderes Acrylsäuremolekül an der Carboxylgruppe protoniert, so besteht die Möglichkeit der Reaktion mit dem in Lösung vorliegenden Nukleophil (3-HPA) in einer Veresterungsreaktion (Abb. 5-73).

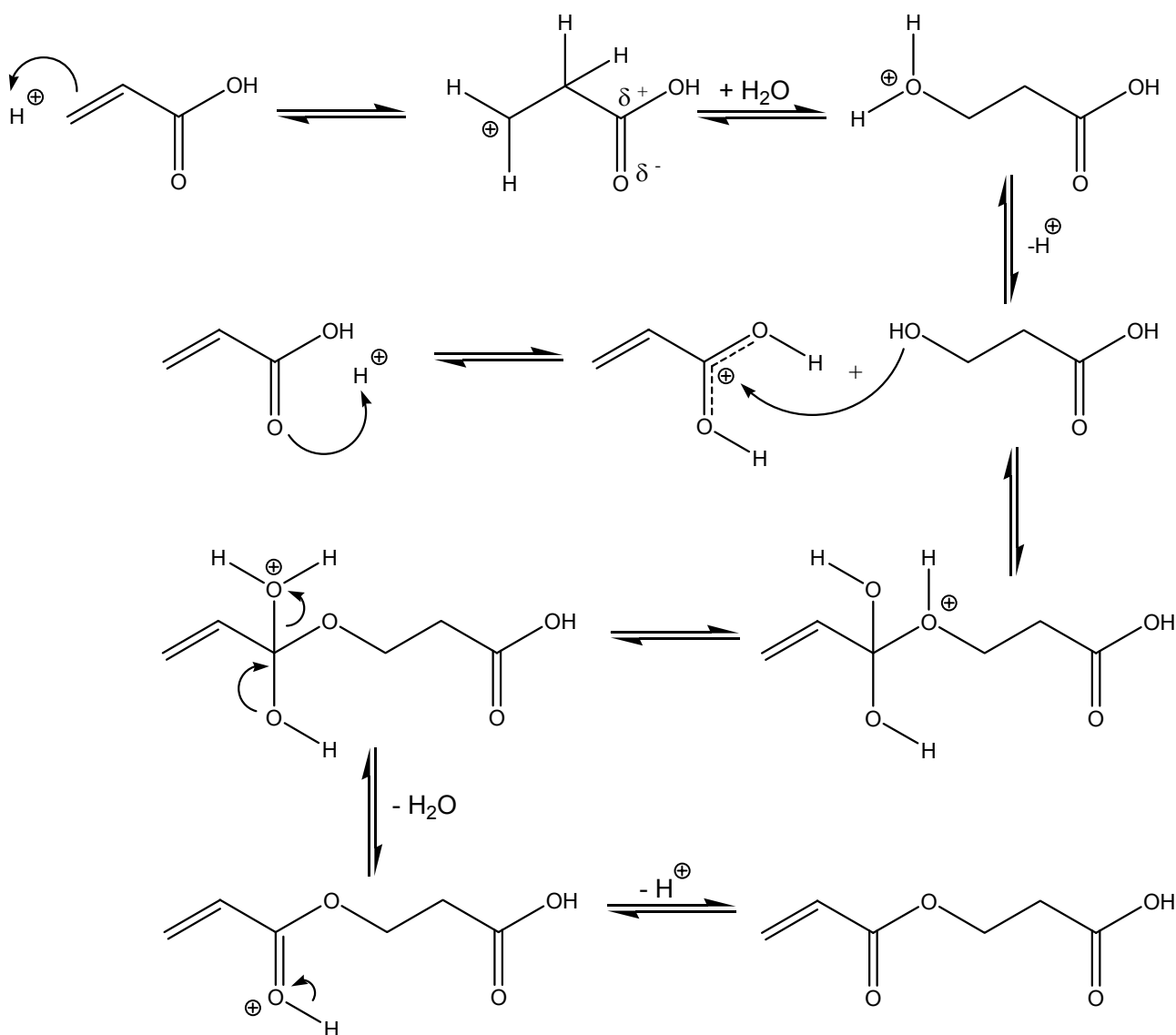


Abb. 5-73 Möglicher Mechanismus der Diacrylsäurebildung durch sauer katalysierte Veresterung von 3-Hydroxypropionsäure und Acrylsäure.

---

Die Wasseranlagerung an Acrylsäure wäre nach dem vorgeschlagen Reaktionsmechanismus reversibel. Es würden katalytische Mengen an Wasser für die Diacrylsäurebildung ausreichen. Dies ist zu jedem Zeitpunkt gewährleistet, da es komplett wasserfreie Acrylsäure nicht gibt. Bei der Herstellung von Acrylsäure verbleiben immer Spuren von Wasser im ppm-Bereich in Acrylsäure. Weiterhin wird bei der Lagerung Luftfeuchtigkeit eingetragen.

Betrachtet man Abb. 5-69 genauer, so stellt man fest, dass mit steigender Temperatur und mit steigendem Wassergehalt die Diacrylsäurebildung in den wässrigen Mischungen abnimmt. Es kommt zu einem Wasser und temperaturabhängigen Maximum in den Konzentrations- / Zeit-Verläufen, welches bei den durchgeführten Messungen bei 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wasser lag. Die Bildungskurve von 20 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wasser bricht mit steigender Temperatur zusehends ein. Betrachtet man speziell die 90 °C Messung, so ist dieser Effekt auch bereits für die 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wassermischung zu erkennen. Dieser Effekt kann ebenfalls gut mit dem Ansatz der postulierten Folgereaktion beschrieben werden. Mit zunehmender Wasserkonzentration wird das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion zurück zu den Edukten verschoben. Weiterhin ist die Dehydratisierung von 3-HPA bei hohen Temperaturen bevorzugt. Der Zerfall des Zwischenproduktes verringert folglich auch die Produktbildung.

Die Analytik im vorgestellten System gestaltete sich äußerst komplex. Mittels HPLC konnten im Laufe dieser Arbeit Acrylsäure-Oligomere, bis zu einer Kettenlänge von acht Acrylsäureeinheiten qualitativ nachgewiesen werden. Mittels NMR-Spektroskopie wurden weiterhin 3-HPA sowie weitere 3-HPA- / Acrylsäureester gefunden. Eine Quantifizierung mittels HPLC scheitert an den zum Teil identischen Retentionszeiten sowie den fehlenden Kalibrierstandards. Auch im NMR-Spektrum ist eine Quantifizierung aufgrund von Signalüberlagerungen nicht möglich. Die durchgeführten Messungen können jedoch in der Praxis zur Bestimmung der Diacrylsäurebildungsrate in Acrylsäure und wässriger Acrylsäure herangezogen werden. Besonders bei Lager- und Transportbedingungen ist dies ohne weiteres möglich.

### 5.6.3. Einfluss von Diacrylsäure auf die Stabilität von Acrylsäure

Nach [Sch-1999] steht Diacrylsäure im Verdacht eine inhibierende Wirkung durch die Bildung von *in situ* gebildeten Radikalfängern auszuüben. Auch in [Sch-1999, Bra-2008] konnten Hinweise gefunden werden, dass es bei langen Reaktionszeiten und somit einer hohen Akkumulation an Diacrylsäure zu einer zusätzlichen Inhibierung kommt. Dies soll nachfolgend bei Stabilitätsuntersuchungen in isoperibol betriebenen Reaktoren näher untersucht werden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass ein eventuell zusätzlicher stabilisierender Effekt, bei Verminderung der eigentlichen Stabilisatorkonzentration sichtbar wird. Im ersten Schritt werden 1 L Acrylsäure bei 60 °C solange temperiert, bis ein Anteil von 5 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Diacrylsäure *in situ* gebildet ist. Hierbei wird davon ausgegangen, dass es bei 60 °C zu keiner vermehrten Radikalbildung kommt und alleinig die Michael-Addition bevorzugt ist. Die Stabilität dieser vorbehandelten Acrylsäure wird mit der Stabilität von reiner Acrylsäure verglichen. Beim Vorhandensein eines zusätzlichen Radikalfängers müsste die Stabilität der vorbehandelten Acrylsäure oberhalb der von reiner Acrylsäure liegen. Im Versuch werden die Stabilitäten bei 21, 11 und 2 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff im Sättigungsgas untersucht (Abb. 5-74 bis Abb. 5-76).

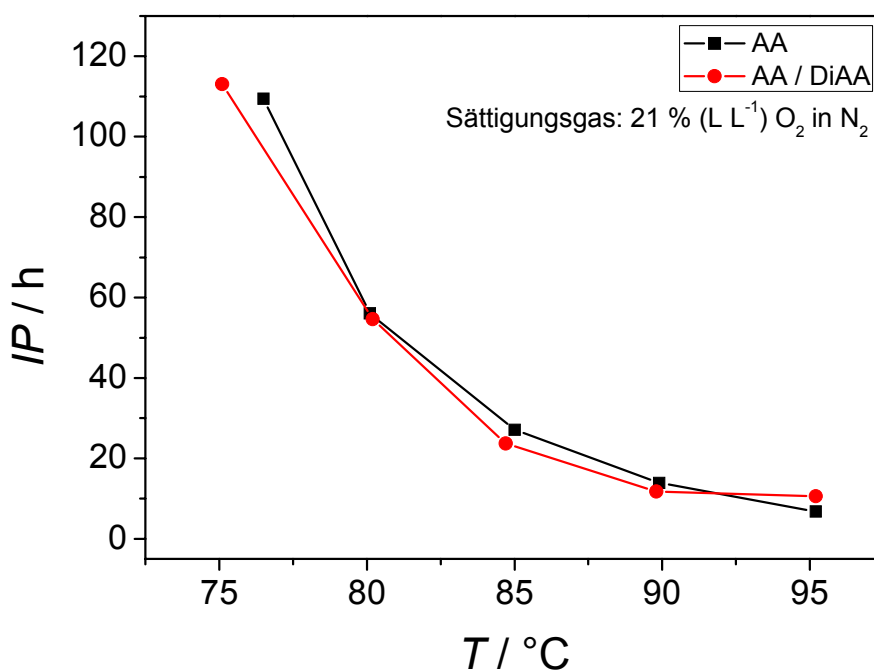


Abb. 5-74 Vergleich der Inhibierungsperiode von Acrylsäure und mit Diacrylsäure angereicherter Acrylsäure jeweils mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei 21 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff im Sättigungsgas [Pfe-2009c].

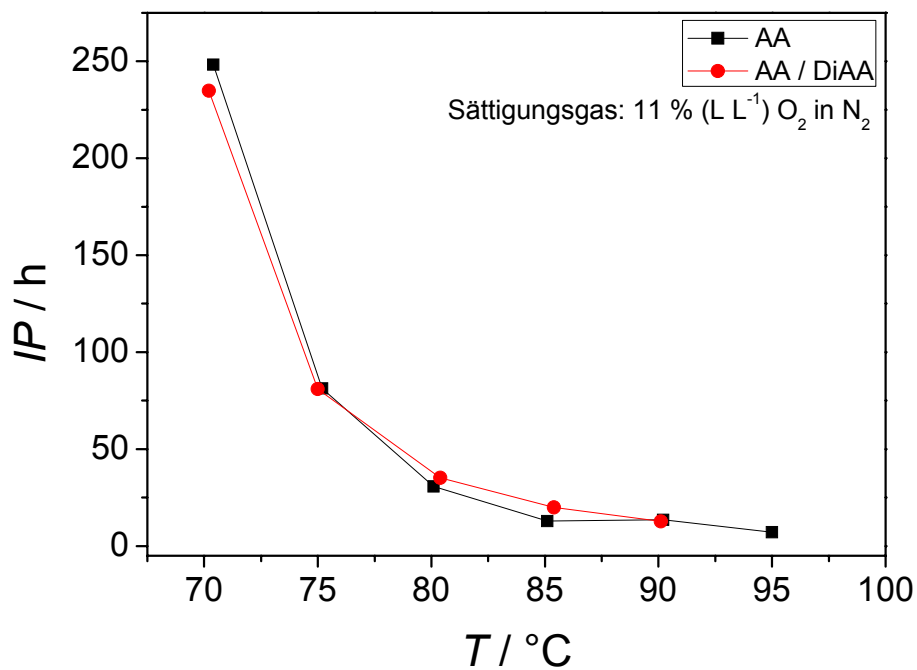


Abb. 5-75 Vergleich der Inhibierungsperiode von Acrylsäure und mit Diacrylsäure angereicherter Acrylsäure jeweils mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, bei 11 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff im Sättigungsgas [Pfe-2009c].

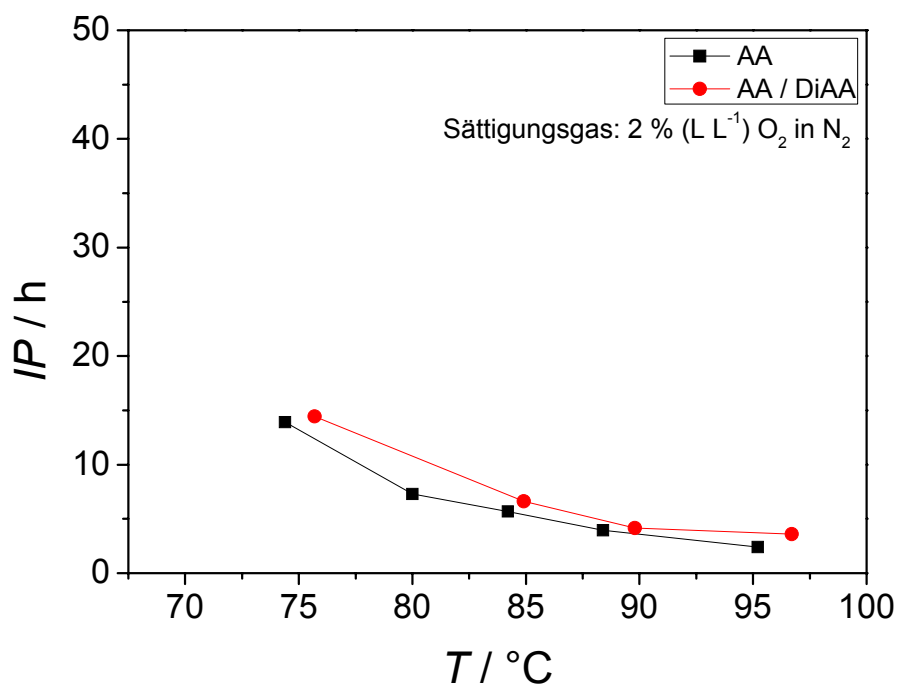


Abb. 5-76 Vergleich der Inhibierungsperiode von Acrylsäure und mit Diacrylsäure angereicherter Acrylsäure jeweils mit 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, bei 2 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff im Sättigungsgas [Pfe-2009c].

---

Die Messergebnisse zeigen, dass es auch bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen im Sättigungsgas zu keinem zusätzlichen Stabilitätsanstieg der vorbehandelten Acrylsäure kommt. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Inhibierungsperioden in reiner und vorbehandelter Acrylsäure äquivalent. Eine *in situ* Bildung von Radikalfängern kann somit ausgeschlossen werden.

Ein inhibierender Schritt besteht jedoch in der verdünnenden Wirkung von Diacrylsäure. In [Bec-2003, Bec-2004] wurde bereits beschrieben, dass die Reaktivität von Acrylestern geringer ist als die von reiner Acrylsäure. Dies wurde auf eine intramolekulare Verdünnung der Doppelbindung durch die Estergruppe zurückgeführt. Hierbei sinkt die Reaktivität und somit die Polymerisationsneigung mit steigender C-Anzahl der Estergruppe. Diacrylsäure selbst kann ebenfalls als Acrylester (2-Carboxyethylacrylat) aufgefasst werden. Mit steigendem Michael-Additionsgrad von Acrylsäure sinkt somit die Polymerisationsneigung. Weiterhin wirkt Diacrylsäure bei hohen Konzentrationen als Lösemittel in Acrylsäure. Die Lösemittelmoleküle trennen die Acrylsäuremoleküle räumlich voneinander und erschweren so eine Polymerisation. Da die beschriebenen Effekte jedoch erst bei sehr hohen Diacrylsäurekonzentrationen auftreten ist davon auszugehen, dass bei hohen Reaktionstemperaturen eine Polymerisation stets gegenüber einer übermäßigen Akkumulation von Diacrylsäure bevorzugt ist.



## 6. Modellvorstellung zum Wassereinfluss

In den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der destabilisierende Wassereinfluss nicht auf die verminderte Sauerstofflöslichkeit in wässriger Acrylsäure und auf eine Solvatisierung des Retarders MeHQ zurückzuführen ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass mit Zunahme des Acrylatanionenanteils in der Lösung eine Erhöhung der Stabilität einhergeht. Die vermehrte Dissoziation von Acrylsäure in wässriger Lösung kann ebenfalls nicht als Ursache für den Stabilitätsverlust herangezogen werden. Alle Untersuchungen deuten darauf hin, dass das eingesetzte Lösemittel einen intrinsischen Einfluss auf die Stabilität von Acrylsäure ausübt. Im Rahmen eines auf Raman-Spektroskopie basierten Separationsansatzes konnte gezeigt werden, dass die von Laborie *et al.* beschriebenen linearen Acrylsäureassoziate in polaren Lösemitteln nicht existieren und demnach ebenfalls nicht Ursache für den destabilisierenden Wassereffekt sein können. Mittels NMR- und Raman-Spektroskopie wurde gefunden, dass der Lösemiteleinfluss besonders am Carbonylsauerstoff von Acrylsäure ansetzt. Da sich der destabilisierende Wassereffekt mit abnehmender Temperatur prozentual immer stärker ausprägt kann daraus gefolgert werden, dass dieser Effekt auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Der Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen nimmt mit steigender Temperatur ab und ist somit bei Lager- und Transportbedingungen am größten. Mittels quantitativer Raman-Spektroskopie und einer geeigneten mathematischen Simulation der Raman-Banden konnte dieser Effekt näher beschrieben werden.

Der destabilisierende Wirkmechanismus in Wasser, Dioxan, Essigsäure und Trifluoressigsäure scheint demselben Funktionsprinzip zu unterliegen. Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen an der Carboxylgruppe kommt es zu einem zusätzlichen Elektronenzug aus der C=O-Bindung, welcher sich bis auf die C=C-Bindung ausweitet. Die C=C-Doppelbindung verarmt an Elektronen und wird somit geschwächt. Das AA *transoide*-Isomer wird vermehrt gebildet. Bei diesem sind die Dipolmomente gleich gerichtet. Dies führt dazu, dass diese Struktur in polaren Lösemitteln besser stabilisiert werden kann (Abb. 6-1).

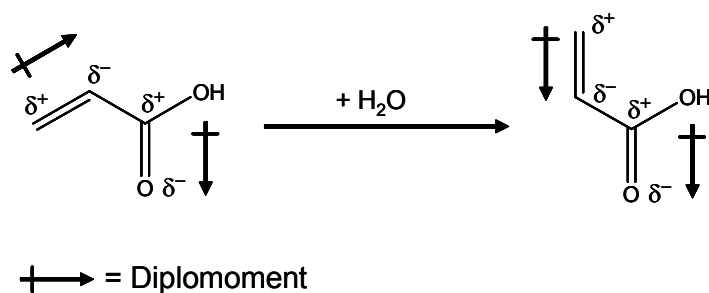


Abb. 6-1 Dipolmomente von *cisoider*- und *transoider*-Acrylsäure.

Eine Reaktion an einer schwächeren C=C-Doppelbindung ist statistisch gesehen bevorzugt. Je mehr „geschwächte“ Acrylsäuremoleküle in der Lösung vorliegen, desto polymerisationsfreudiger ist das System. Abb. 6-2 zeigt die Umlagerung von *cisoider*- in *transoide*-Acrylsäure mit zunehmender Solvatisierung der Carbonylgruppe von Acrylsäure in wässriger Lösung.

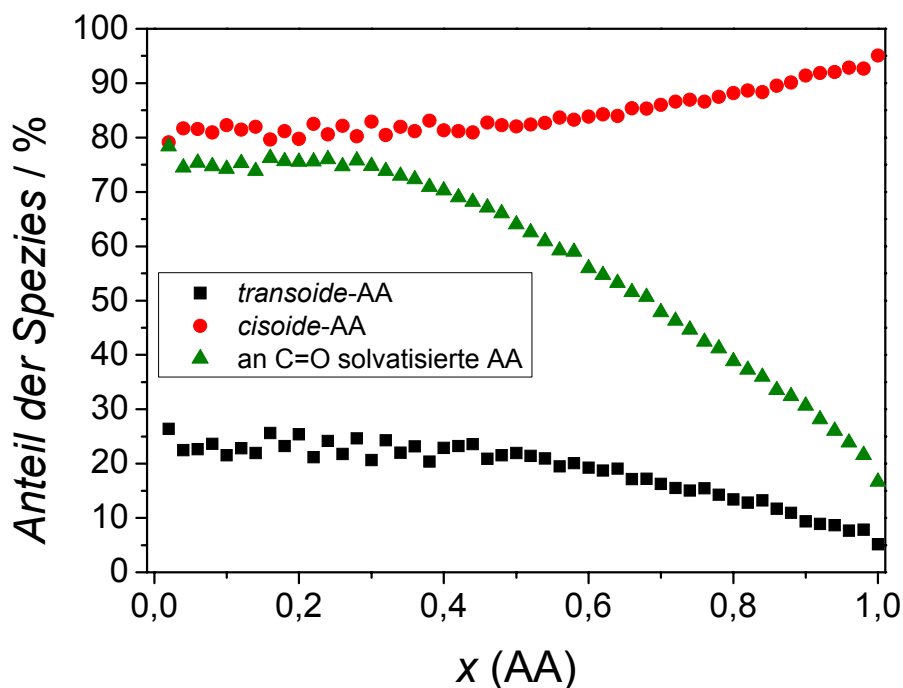


Abb. 6-2 Umlagerung von *cisoider*-AA in *transoide*-AA bei zunehmender Solvatisierung von Acrylsäure an der Carbonylgruppe in Acrylsäure / Wasser, bei 25 °C.

Bildet man das Verhältnis der Anteile von *transoider* und solvatisierter AA, so wird gefunden, dass das Verhältnis über den gesamten Mischungsbereich im Rahmen der Messgenauigkeit konstant ist (Abb. 6-3). Es kann gezeigt werden, dass diese beiden Spezies direkt miteinander korrelieren und die Schwächung der C=C-Doppelbindung im Falle von Wasser somit direkt an die Solvatisierung von Acrylsäure an der Carbonylgruppe gekoppelt ist. Abb. 6-4 zeigt den *IP*-Abfall von Sauerstoffstabilisierter, MeHQ freier Acrylsäure in wässriger Lösung, zur Verdeutlichung des destabilisierenden Wassereinflusses. Im direkten Vergleich mit Abb. 6-2 ist zu erkennen, dass die Stabilität von MeHQ freier Acrylsäure mit zunehmender Bildung der *transoiden*-AA-Spezies bei allen untersuchten Temperaturen abnimmt.

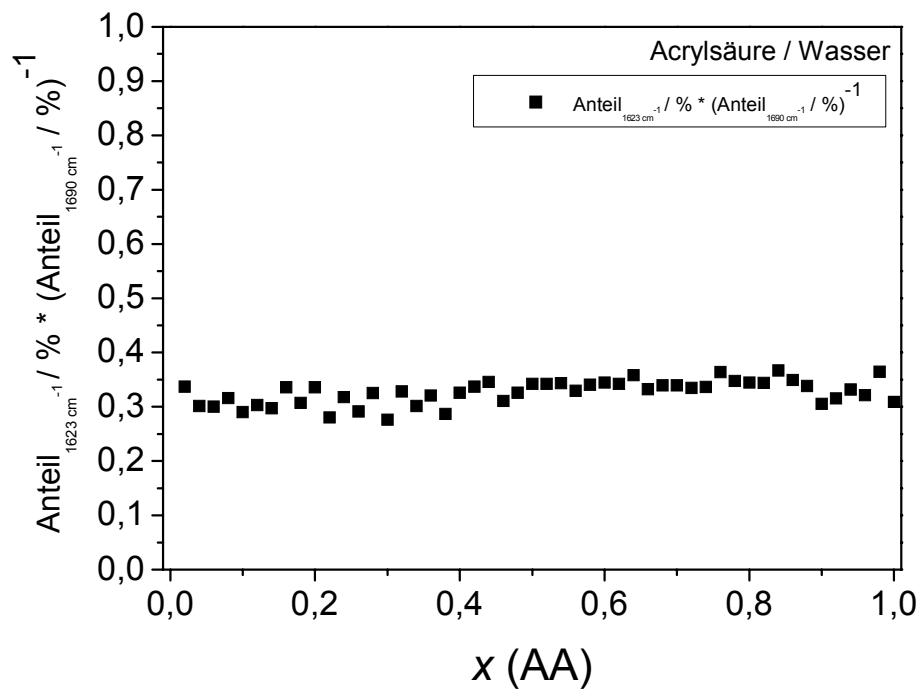


Abb. 6-3 Verhältnis der Anteile von *transoider*-AA und solvatisierter AA in Acrylsäure / Wasser bei 25 °C.

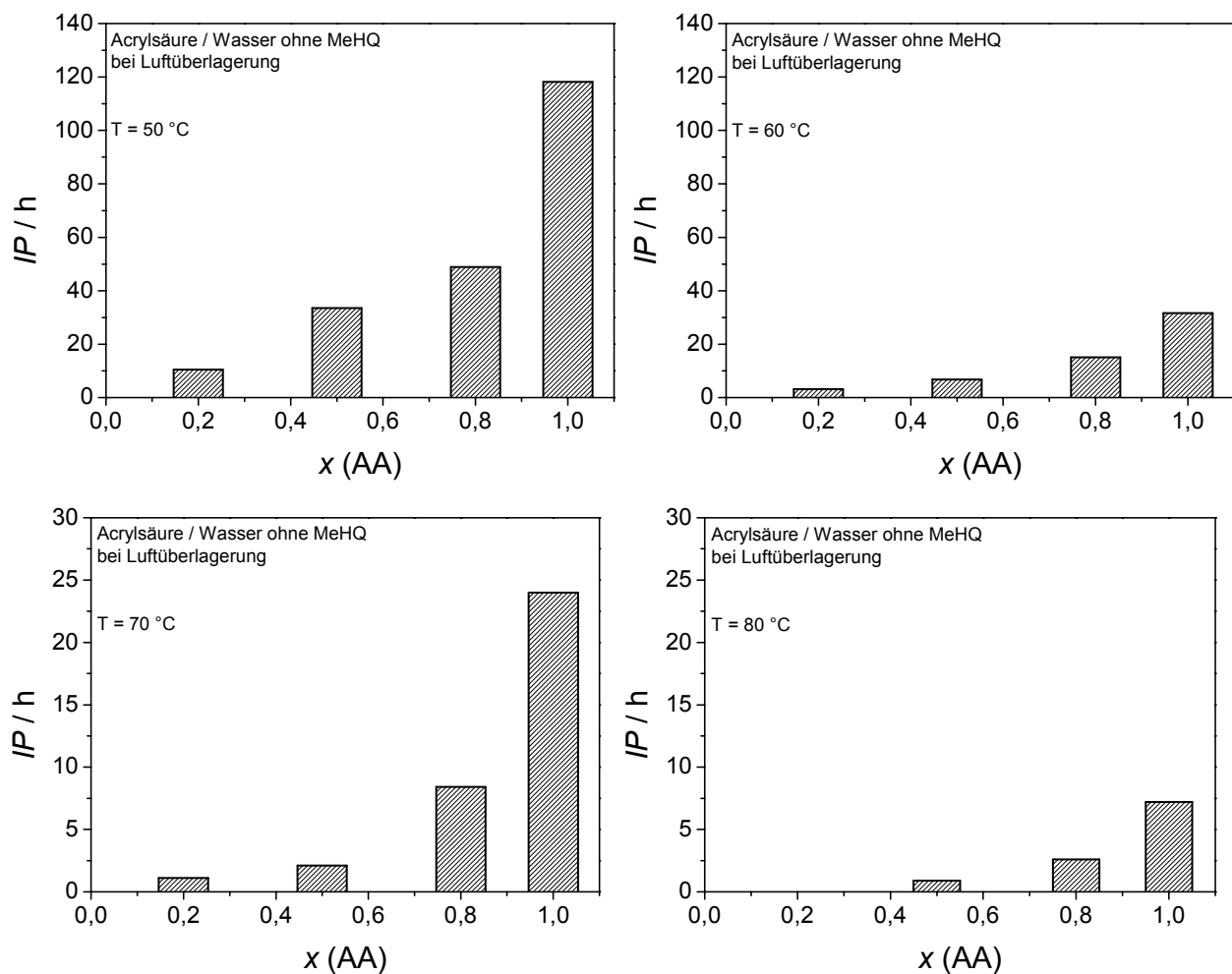


Abb. 6-4 Inhibierungsperiode von wässriger Acrylsäure ohne MeHQ bei 50, 60, 70 und 80 °C und Luftüberlagerung.

Weitere Hinweise für den destabilisierenden Wassereinfluss finden sich in der Literatur. Beuermann *et al.* bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten der Kettenfortpflanzung (Monomeranlagerung) von Methacrylsäure und deren wässrigen Lösungen. Diese Messergebnisse können auf Acrylsäure übertragen werden. Es wurde gefunden, dass mit zunehmender Wasserkonzentration in Methacrylsäure, der präexponentielle Faktor ansteigt, die Aktivierungsenergie hingegen nahezu unverändert bleibt [Beu-2006]. Das Produkt  $A \cdot \exp(-E_A/(R \cdot T))$  kann nach [Atk-2007] als Rate der erfolgreichen Stöße (im Sinne des Reaktionsverlaufs) gewertet werden. Je größer das Produkt, desto schneller verläuft eine Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Abb. 6-5 zeigt den Term  $A \cdot \exp(-E_A/(R \cdot T))$  in Abhängigkeit des Wasseranteils nach [Beu-2006]. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Wassergehalt, die Anzahl der erfolgreichen Molekülstöße ansteigt. Da hier die Kettenfortpflanzung beobachtet wurde, kann daraus gefolgert werden, dass die Polymerisation mit zunehmendem Wassergehalt beschleunigt abläuft. In Abb. 6-6 ist die Abhängigkeit des Terms  $A \cdot \exp(-E_A/(R \cdot T))$  von wässriger Acrylsäure während der Inhibierungsperiode dargestellt. Beide Kurven verlaufen im untersuchten Konzentrationsbereich linear. Dies ist nicht verwunderlich, da in Abb. 6-6 die erfolgreichen Stöße der Inhibierungsreaktion betrachtet werden. Es kann gezeigt werden, dass der Anteil der erfolgreichen Inhibierungsstöße mit zunehmendem Wassergehalt zunimmt, der Stabilisator wird schneller verbraucht. Demnach werden die Ergebnisse von [Beu-2006] durch die vorliegenden Untersuchungen während der Inhibierungsperiode gestützt.

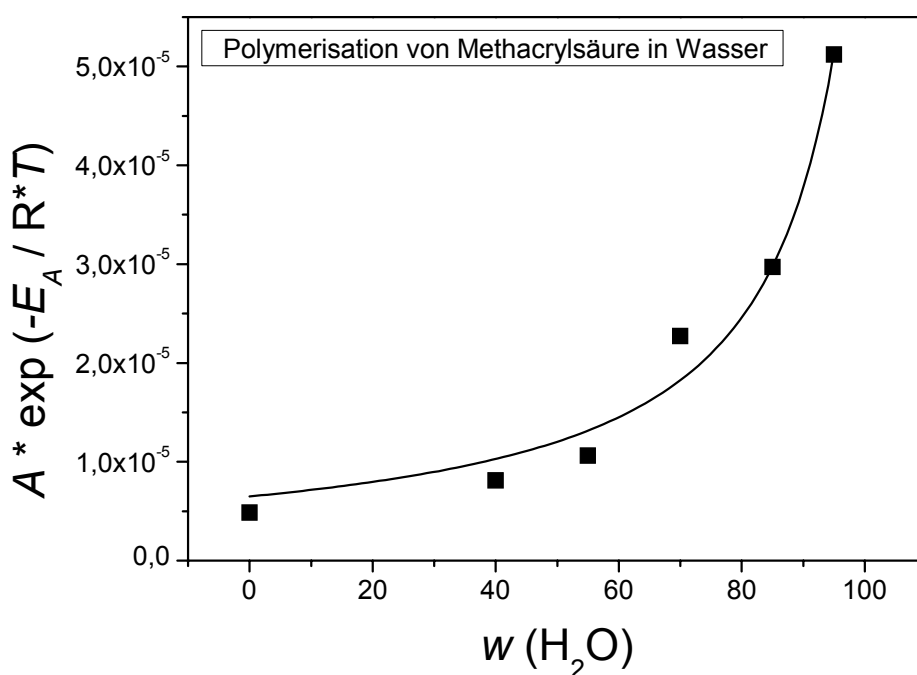


Abb. 6-5 Produkt aus  $A$  und  $\exp(-E_A / (RT))$  für MAA /  $\text{H}_2\text{O}$ , bestimmt aus der Geschwindigkeitskonstanten der Kettenfortpflanzung nach [Beu-2006].

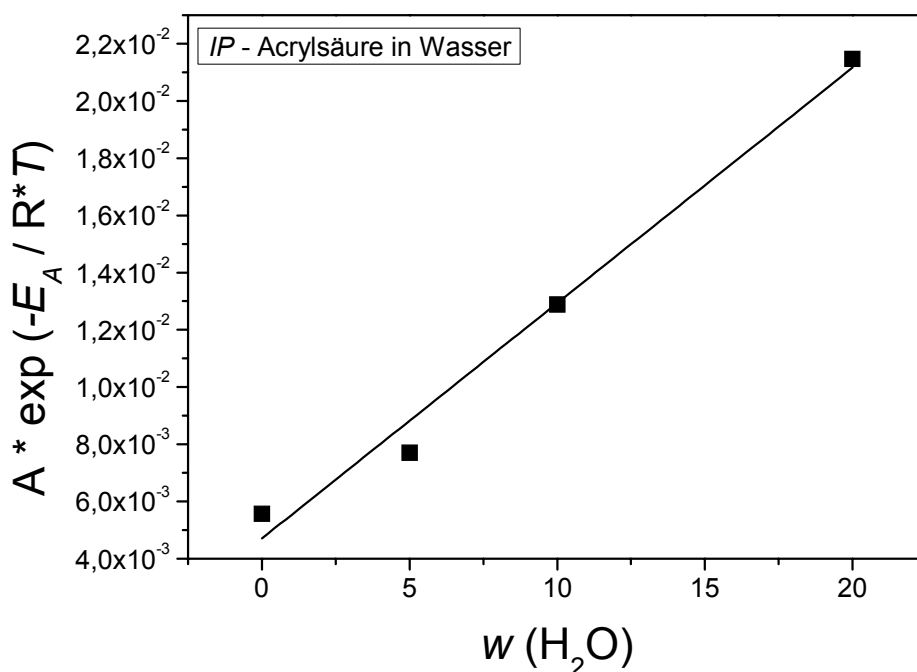


Abb. 6-6 Produkt aus  $A$  und  $\exp(-E_A / (RT))$  für AA /  $\text{H}_2\text{O}$ , bestimmt aus den Bruttoparametern der reziproken Inhibierungsperiode (Tab. 5-10, vorliegende Arbeit).

Die Anzahl der erfolgreichen Stöße ist stark von der Bindungsstärke der C=C-Doppelbindung abhängig. Sinkt die Bindungsstärke, so führen statistisch mehr Stöße zu einer Reaktion. Die bestimmten Brutto-Aktivierungsenergien aus den IPR-Experimenten bestätigen dies. Die Brutto- $E_A$  sinkt mit zunehmender Wasserkonzentration, demnach muss ein Molekülstoß weniger Energie besitzen, um einen erfolgreichen Treffer zu generieren.

Einen weiteren Ansatzpunkt liefert der in Abb. 3-3 beschriebene thermische Initiierungsmechanismus für Acrylsäure. Bei diesem kommt es zu einer [2+2] Cycloaddition von Acrylsäure an der C=C-Doppelbindung. Diese ist bei einer geschwächten C=C-Doppelbindung ebenso bevorzugt wie die Kettenfortpflanzung. Weiterhin wäre eine verbesserte Stabilisierung der Übergangszustände des polaren Adduktes im ebenfalls polaren Lösemittel denkbar.

Eine Übersicht der einzelnen Assoziatstrukturen und die Verarmung der C=C-Doppelbindung findet sich in Abb. 6-7. Das Carbonsäuredimer a) stellt die *cisoid*-Form von Acrylsäure (stabilste Form) dar. Im Dimer kommt es zu einem Elektronenzug aus beiden C=C-Doppelbindungen. Da sich negative Ladungen jedoch abstoßen, ist die Verarmung der C=C-Doppelbindung an Elektronen minimal. Die abgezogenen Elektronen sammeln sich quasi im carboxylischen Ring und sind in der Lage je nach Bedarf wieder in die vinylischen Reste abzufließen. Struktur b) wird in wässrigen bzw. alkoholischen

Lösungen gebildet. Je mehr Wasserstoffbrücken an der Carboxylgruppe angreifen können, umso stärker ist der Elektronenzug ausgeprägt. Je größer der Rest (-R), umso sterisch gehinderter ist das System und es können weniger Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Dem entsprechend sinkt der resultierende Elektronenzug von Wasser über Methanol, zu *tert.*-Butanol ab. Je weniger Lösemittelmoleküle an der Carboxylgruppe koordiniert werden können, desto mehr freie Lösemittelmoleküle stehen im System zur Verfügung. Diese sind in der Lage die einzelnen solvatisierten Acrylsäuremoleküle räumlich voneinander zu trennen und somit an der Reaktion untereinander zu hindern. Dieser Effekt wird in den durchgeführten Stabilitätsmessungen besonders bei hohen Konzentrationen an *tert.*-Butanol ersichtlich und ist vergleichbar mit der Wirkungsweise von hydrophoben Lösemitteln in der Acrylsäureproduktion (BASF-Diphylverfahren).

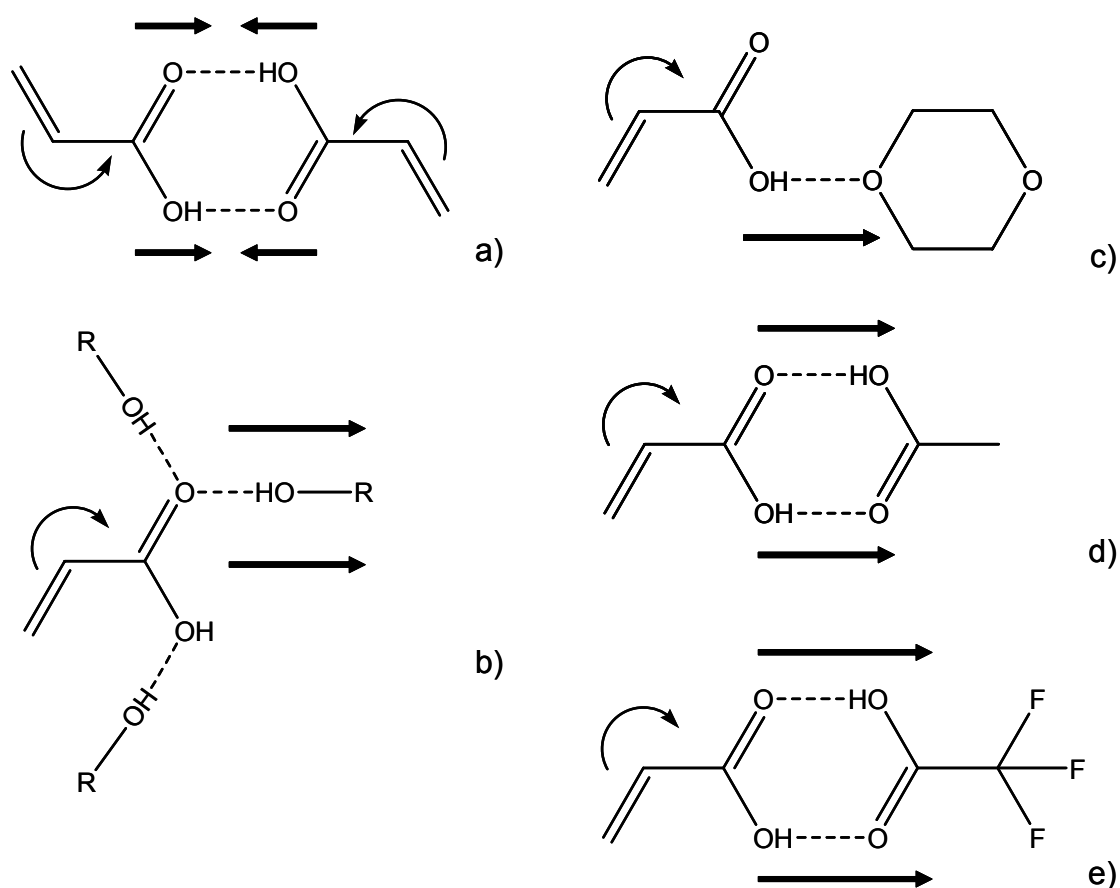


Abb. 6-7 Übersicht über Acrylsäure / Lösemittel Assoziat und den resultierenden Elektronenzug.

Im Fall des Assoziates c) erfolgt derselbe elektronenziehende Effekt wie in b). Dioxan koordiniert an der Carboxylgruppe und erniedrigt die Elektronendichte in der C=C-Doppelbindung. Da Dioxan nur in der Lage ist Wasserstoffbrücken zu akzeptieren, kommt es im vorliegenden Fall zu keinen sterischen Effekten, da ein Angriff alleinig am Carboxyl-OH erfolgen kann. Die Stabilität nimmt mit zunehmender Dioxankonzentration stetig ab.

---

Die Mischdimere aus AA / HAc und AA / TFA sind im Vergleich zum AA-Carbonsäuredimer sehr reaktiv. Der Elektronenzug ist aufgrund der fehlenden vinylischen Gruppe auf einer Seite nur in eine Richtung gerichtet. Der Elektronenzug von Essigsäure kann durch die Substitution der  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffe mit Fluoratomen noch verstärkt werden. Ergebnis ist ein gegenüber Essigsäure erhöhter Stabilitätsabfall in TFA. Der destabilisierende Effekt in HAc und TFA ist besonders bei niedrigen Lösemittelkonzentrationen stark ausgeprägt. Bei zunehmender Verdünnung steigt die Möglichkeit der Ausbildung von Lösemittel / Lösemittel-Carbonsäuredimeren, was zu Lasten der Reaktivität des Systems geht. Weiterhin tritt der bereits in 5.4.2 beschriebene Effekt der Protonierung von Acrylsäure in TFA auf. Je saurer das Milieu, desto mehr wird Acrylsäure protoniert. Die Kationen sind im vorliegenden Fall die Träger der radikalischen Eigenschaft. Aufgrund der Abstoßung der Kationen untereinander kommt es zu einer Verminderung der Reaktivität und alles in allem zu einem Verdünnungseffekt bei steigender Lösemittelkonzentration (HAc, TFA). Dieser Effekt verhält sich analog zu dem in [Lac-2004] beschriebenen Abstoßungseffekt von Acrylatanionen.

Einen weiteren Beweis für die Schwächung der C=C-Doppelbindung liefern die quantenmechanischen Berechnungen von Thickett und Gilbert. In [Thi-2004] konnte gezeigt werden, dass die Länge der C=O Bindung von Acrylsäure in Wasser mit 1,224 Å, gegenüber der C=O von AA in Toluol mit 1,217 Å um 0,007 Å länger ist. In der Gasphase beträgt die C=O Bindungslänge nach B3LYP (Modell), 1,216 Å. Dies ist auf den Elektronenzug durch die Wasserstoffbrücken am Carbonyl-Sauerstoff zurückzuführen. Dass sich dieser Effekt bis in die C=C-Doppelbindung fortsetzt, konnte ebenfalls bewiesen werden. Hier wird die C=C-Bindung von 1,337 Å in Toluol und nach B3LYP in der Gasphase, auf 1,339 Å in Wasser gedehnt.

Der Einfluss des Lösemittels besteht somit aus einem Zusammenspiel aus elektronenziehenden Eigenschaften (Wasserstoffbrücken), sterischen Effekten sowie dem Protonierungsgrad von Acrylsäure. Für polare und polar-protische Lösemittel (außer Carbonsäuren) können Reaktivitätsbetrachtungen mittels Raman-Spektroskopie erfolgen. Die Erkenntnis, dass der Stabilitätsgrad von Acrylsäure mit steigender Wasserkonzentration und sinkender Temperatur zunimmt steht im Einklang mit der vorgestellten Theorie. Bei hohen Temperaturen ist die Neigung des Lösemittels Wasserstoffbrücken auszubilden weniger stark ausgeprägt als bei niedrigeren Temperaturen. Die C=C-Doppelbindung wird demnach bei niedrigen Temperaturen stärker geschwächt als bei hohen Temperaturen. Die Erhöhung der Polymerisationsneigung ist demnach nicht auf die in [Lab-1977] beschriebenen linearen Assoziaten zurückzuführen, sehr wohl aber auf die Solvatisierung von Acrylsäure und die daraus resultierende Schwächung der C=C-Doppelbindung.

---

## 7. Zusammenfassung

---

Acrylsäure ist mit 4,2 Mio. t/a (in 2008) ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie und wird heterogenkatalysiert durch die Partialoxidation von Propen über Acrolein als Zwischenstufe hergestellt. Ihre auffallendste chemische Eigenschaft ist die hohe Polymerisationsfreudigkeit. Diese ist die Basis für eine bedeutende Wertschöpfungskette, erfordert jedoch auch sehr viel Know-how bei der Handhabung, der Lagerung und dem Transport. Die spontane radikalische Polymerisation ist mit  $-77 \text{ kJ mol}^{-1}$  stark exotherm und muss durch den Zusatz geeigneter Stabilisatoren sicher verhindert werden. Hierbei hat sich speziell für die Bereiche Lagerung und Transport das Stabilisatorsystem MeHQ / Sauerstoff bewährt.

Wässrige Acrylsäure bildet einen Sonderfall. In der Praxis wird Acrylsäure Wasser zugesetzt, um den Flammpunkt der Mischung zu erhöhen und so explosionsfähige Gemische zu vermeiden. Weiterhin wird durch den Zusatz von Wasser die Schmelztemperatur herabgesetzt, was eine Lagerung bei tieferen (sicheren) Temperaturen ermöglicht. Wasser ist Teil jedes Acrylsäureherstellungsprozesses (Reaktionswasser, Quenchmedium etc.) und Lösungsmittel bei weiterführenden Polymerisationsprozessen. Das Verkaufsprodukt „mit Wasser verdünnte Acrylsäure“ ist besonders für „Downstreamuser“ interessant, da eine Formulierung während der Produktion direkt eingesetzt werden kann und so ein vermehrter apparativer Aufwand für Mischsysteme und Lagereinrichtungen entfällt. Wasser übt jedoch nicht nur den beschriebenen positiven Einfluss aus. In wässrigen Acrylsäuremischungen sinkt nicht nur die maximale Löslichkeit des Stabilisators Sauerstoff, sondern es kommt auch zu einem starken Stabilitätsabfall. Die spontane Polymerisation ist stark bevorzugt. Weiterhin kommt es zu einer vermehrten Bildung von Diacrylsäure, welche ein Qualitätsproblem darstellt.

Ziel dieser Arbeiten war eine detaillierte Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die Stabilität von Acrylsäure, die Quantifizierung des Wassereinflusses bezüglich Stabilität und Qualität sowie die weitere Erforschung der Stabilisierungsmechanismen im System Acrylsäure / Wasser / MeHQ / Sauerstoff. Vor diesem Hintergrund wurden Stabilitätsuntersuchungen von Acrylsäure mit und ohne Wasser bei unterschiedlichen gelösten Sauerstoffkonzentrationen in isoperibol betriebenen Reaktoren durchgeführt. Weiterhin wurde die Stabilität von Acrylsäure mit unterschiedlichen Lösemitteln untersucht und der Lösemitteleinfluss mittels Raman-Spektroskopie näher beleuchtet. Zum Verständnis der Stabilisierungsmechanismen dienten kinetische Untersuchungen des Stabilisatorverbrauchs in Acrylsäure sowie kinetische Untersuchungen der Diacrylsäurebildung in wässrigen Systemen.





### These 3

Die Stabilität von Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, sinkt mit zunehmender Wasserkonzentration. Der Stabilitätsverlust ist nicht auf die in der Mischung sinkende Sauerstofflöslichkeit, nicht auf die Solvatisierung des Retarders MeHQ und nicht auf eine erhöhte Dissoziation von AA in wässriger Lösung zurückzuführen. Auch bei wässriger Acrylsäure besteht aufgrund einer Arrheniusabhängigkeit der reziproken *IP* von der Temperatur die Möglichkeit der Extrapolation auf Lager- und Transportbedingungen.

### These 4

Mittels des eingeführten Stabilitätsgrades besteht die Möglichkeit der Quantifizierung des Stabilitätsabfalls in reiner Acrylsäure bei verschiedenen anfänglich gelösten Sauerstoffkonzentrationen sowie in wässriger Acrylsäure. Weiterhin konnte der „absolute destabilisierende Wassereffekt“ über die Stabilitätsgrade ermittelt werden.

### These 5

Die Bestimmung der Inhibierungsperiode von Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei Luftüberlagerung in den Lösungsmitteln Wasser, Dioxan, Essigsäure und Trifluoressigsäure zeigt, dass die Stabilität von Acrylsäure mit der Stärke der ausgebildeten Wasserstoffbrücke an der Carboxylgruppe sinkt (Abb. 7-2).

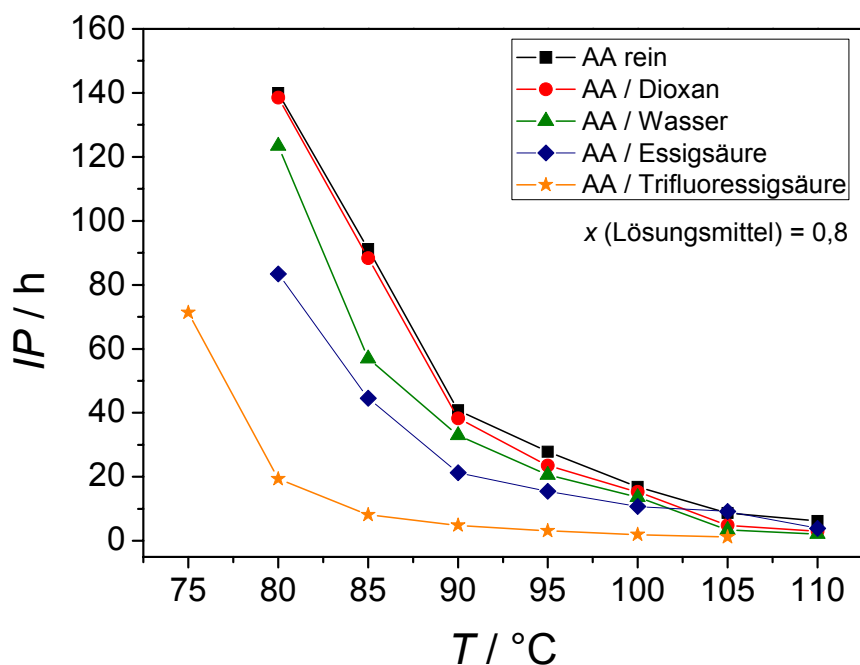


Abb. 7-2 Inhibierungsperiode von Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ bei Luftüberlagerung in unterschiedlichen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur.

## These 6

Mittels Raman-Spektroskopie konnte die Struktur von den in wässriger Lösung vorliegenden Acrylsäureassoziaten näher untersucht werden (Abb. 7-3). Im Rahmen eines Separationsansatzes mit *tert*-Butanol als Lösungsmittel wurden keine Hinweise auf die in [Bat-1960] und [Lab-1977] beschriebenen linearen Assoziatstrukturen gefunden. Diese können demnach als Grund für den destabilisierenden Lösemiteleinfluss ausgeschlossen werden.

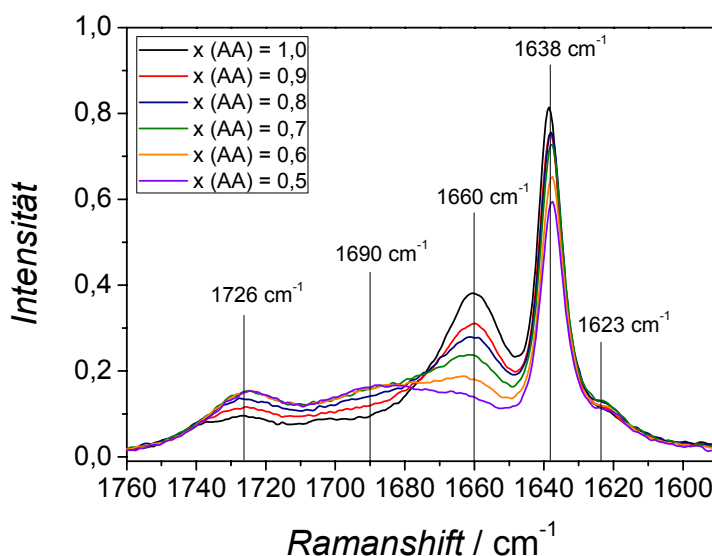


Abb. 7-3 Raman-Signale der einzelnen Acrylsäureassoziate in wässriger Lösung ( $x(\text{AA}) = 0,5$  bis  $1,0$ ) bei 25 °C.

Die C=O und C=C Raman-Signale von Acrylsäure in wässriger Lösung können wie folgt zu den entsprechenden Assoziaten zugeordnet werden:

1623 cm<sup>-1</sup> → C=C-Doppelbindung, *transoide*-Acrylsäure

1638 cm<sup>-1</sup> → C=C-Doppelbindung, *cisoide*-Acrylsäure

1660 cm<sup>-1</sup> → C=O-Doppelbindung, AA Carbonsäuredimer

1690 cm<sup>-1</sup> → C=O-Doppelbindung, AA mit Lösemittel solvatisiert (an (C=O))

1726 cm<sup>-1</sup> → C=O-Doppelbindung, einzelnes AA-Molekül

## These 7

Durch die Simulation der Raman-Spektren mittels Lorentz-Funktionen war die Quantifizierung der einzelnen Acrylsäureassoziate möglich. Die quantitative Auswertung der C=C-Signale erlaubt eine Reaktivitätsbetrachtung der AA / Lösungsmittel-Systeme. Hierbei wurde gefunden, dass das Bandenintegrals bei 1623 cm<sup>-1</sup> (*transoide*-Acrylsäure) umgekehrt proportional zur Stabilität von Acrylsäure verläuft (Tab. 7-1).

Tab. 7-1 Korrelation der *IP* von Acrylsäure mit dem Bandenintegral bei 1623 cm<sup>-1</sup>.

	IP von AA	Bandenintegral bei 1623 cm <sup>-1</sup>
tert.-Butanol		
Methanol		
Dioxan		
Wasser		

Je mehr *transoide*-Acrylsäure in Lösung vorliegt umso geringer ist die Stabilität. Die C=C-Doppelbindung von *transoide*-AA ist im Vergleich zur der von *cisoider*-AA schwächer. Dies wird durch die Verschiebung des Ramanshifts zu niedrigeren Wellenzahlen deutlich.

## These 8

Für die Synthese von Diacrylsäure konnte ein Verfahren im Labormaßstab entwickelt werden. Eine Quantifizierung der hergestellten Diacrylsäure kann mittels NMR-Spektroskopie erfolgen.

Die Bildung von Diacrylsäure folgt keiner Reaktionskinetik 2. Ordnung wie in [Wam-1988] beschrieben. Der gefundene Kurvenverlauf deutet auf die Bildung von DiAA in einer Folgereaktion hin. Als stabiles Intermediat kommt 3-Hydroxypropionsäure in Frage (Abb. 7-4).

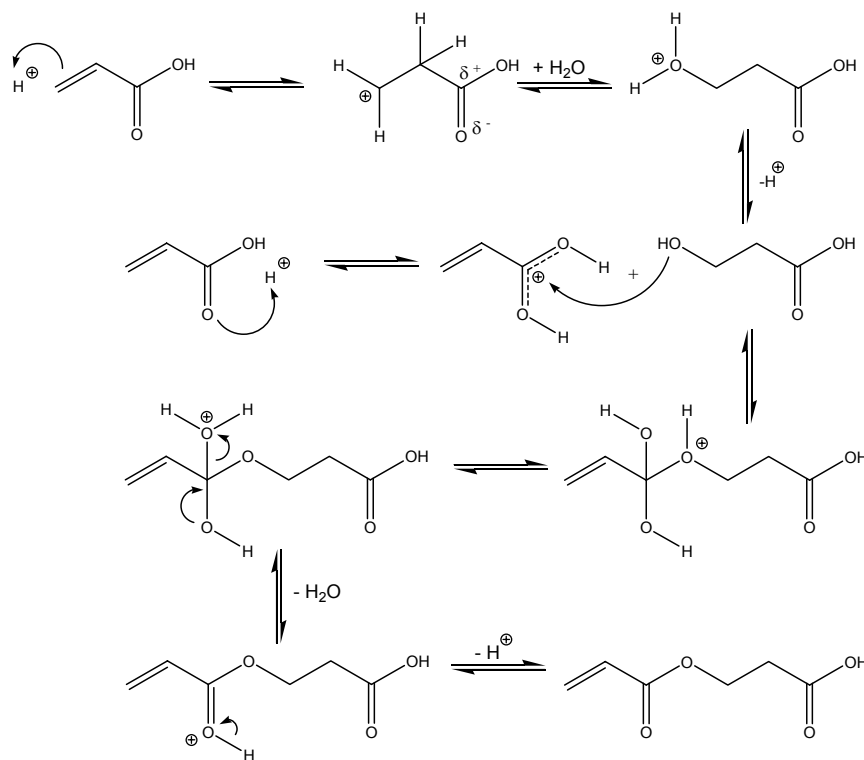


Abb. 7-4 Möglicher Mechanismus der Diacrylsäurebildung durch sauer katalysierte Veresterung von Acrylsäure mit 3-Hydroxypropionsäure.

---

Für die Bildung von Diacrylsäure sind nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus nur katalytische Mengen an Wasser notwendig. Weiterhin bildet Diacrylsäure *in situ* keine Radikalfänger, welche sich positiv auf die Inhibierungsperiode von AA auswirken. Bei hohen Diacrylsäurekonzentrationen im Monomer kommt es jedoch zu einem Verdünnungseffekt welcher die *IP* verlängert.

---

## 8. Ausblick

---

Die Kombination einer computergestützten Simulation experimentell bewiesener Kinetiken und der spektroskopischen Betrachtung der Acrylsäureassoziatstruktur hat sich als wirksames Werkzeug zur Beschreibung der Einflussparameter auf die spontane Acrylsäurepolymerisation herausgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, die kinetischen Grundlagen der Acrylsäurestabilisierung weiter zu vertiefen und die Interaktion von Stabilisatoren und Lösemitteln mit Acrylsäure näher zu beschreiben.

Da die Stabilität von den unterschiedlichsten Einzelfaktoren und dem komplexen Zusammenspiel dieser abhängt, können die bestimmten sicherheitstechnischen Kennzahlen nicht als allgemeingültig angesehen werden. Das vorgestellte Verfahren zur Bestimmung dieser Kennzahlen kann jedoch ohne weiteres übertragen werden. Selbiges gilt für die im Rahmen der kinetischen Modellierung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten. Diese können je nach Acrylsäurecharge variieren, der aufgestellte Stabilisierungsmechanismus hingegen kann als Grundlage für weitere Modellierungen dienen. Um allgemeingültige Aussagen treffen zu können, ist es dringend notwendig weitere Forschungsaktivitäten auf mögliche Verunreinigungen (Nebenkomponenten, Metallionen etc.) zu konzentrieren, welche die Stabilität von Acrylsäure von Charge zu Charge beeinflussen und einen quantitativen Vergleich nur im Rahmen von Normierungen erlauben. Ein geeigneter Normierungsansatz konnte im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, jedoch sind immer noch geeignete Experimente notwendig um den Ansatz nutzen zu können. Die isoperibol betriebenen Reaktoren bilden hierbei die optimale Basis für Stabilitätsuntersuchungen als Funktion des Nebenkomponentenspektrums.

Weiterer Entwicklungsbedarf besteht auf dem Gebiet der Sauerstoffverbrauchskinetik. Die Messung von Sauerstoff gestaltet sich sehr aufwendig und komplex. Eine Umstellung des Verfahrens von kontinuierlichen Rührkesseln auf Batchexperimente ist ratsam, um experimentelle Daten in einem erweiterten Parameterbereich generieren zu können. Ggf. besteht in Zukunft die Möglichkeit der Sauerstoffmessung in aggressiven Medien bei hohen Reaktionstemperaturen. Einen Ansatz hierfür bietet der Einsatz optischer Messmethoden zur Bestimmung von Sauerstoffverbrauch bzw. Peroxydbildung. Den Idealfall bildet ein Onlinesensor, welcher nicht nur im Labor sondern auch in der Industrie zur kontinuierlichen Überwachung des Sauerstoffgehaltes in Lagertanks und Produktionsanlagen verwendet werden kann. Interessant ist weiterhin die Ausdehnung der Sauerstoffverbrauchsmessungen auf wässrige Acrylsäuresysteme und deren mathematische Modellierung.

---

Der Einfluss von Wasser auf die Stabilität von Acrylsäure wurde in der vorliegenden Arbeit umfassend behandelt. Besonders interessant wären jedoch weitere spektroskopische Untersuchungen bei erhöhter Reaktionstemperatur, um den Einfluss der gefundenen Assoziatstrukturen als Funktion der Temperatur näher beschreiben zu können. Besonders für wässrige Systeme eignet sich hierfür die Raman-Spektroskopie. Weiterhin ist ein Vergleich der gefundenen Abhängigkeiten in den einzelnen Lösemitteln mit weiteren polaren oder auch unpolaren Lösemitteln interessant.

Da zu erwarten ist dass der destabilisierende Einfluss von Wasser nicht nur auf Acrylsäure beschränkt ist, ist die Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf weitere (Meth-)Acrylmonomere wie Methacrylsäure oder auch Methylmethacrylat (im Rahmen der Mischbarkeit) erstrebenswert. Hinweise darauf, dass in Methacrylsäure und in N,N-Dimethylacrylamid ebenfalls ein destabilisierender Effekt, bzw. eine bevorzugte Polymerisation in Wasser ablaufen finden sich in [Beu-2006] und [Val-2010].

Die meisten bisher durchgeführten Arbeiten über die Stabilisierung von Acrylmonomeren befassen sich mit den unterschiedlichsten Stabilisatorkonzepten und den unterschiedlichsten Einflüssen auf die Inhibierungsperiode. Ein vielversprechender Ansatz geht jedoch vom gebildeten Polymer aus. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten hat sich gezeigt, dass das entstehende Polymer je nach ausgesetztem Einfluss während der Inhibierungsperiode (gelöste O<sub>2</sub>-Konzentration, Wasserkonzentration etc.) eine unterschiedliche Morphologie aufweist. Auch bei der Verwendung unterschiedlicher Stabilisatorsysteme kommt es zur Ausbildung der unterschiedlichsten Polymerformen. Diese variieren von glasklar und spröde, bis milchig weiß und schaumartig, bis hin zu gelblichen, gelartigen Polymeren. Die makroskopischen Eigenschaften sowie die Mikrofeinstruktur eines Polymers sind stark von der Polymerisationsgeschwindigkeit, dem Verzweigungsgrad und der Molmassenverteilung abhängig. Diese Parameter könnten weiteren Aufschluss über die Mechanismen bei der spontanen Acrylsäurepolymerisation geben.

Die Kinetik der Diacrylsäurebildung ist weiterhin von besonderem Interesse. Wichtig für weitere Untersuchungen ist eine Verfeinerung der Analytik, welche nicht nur die Quantifizierung von Diacrylsäure, sondern auch deren höhere Oligomere sowie die Additionsprodukte aus (Oligo-)Acrylsäure und Wasser ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte zwar ein sinnvoller Vorschlag für die Diacrylsäurebildung als Folgeprodukt unterbreitet werden, jedoch steht eine Beweisführung im Rahmen weiterer Untersuchungen noch aus. Eine große Anzahl von Messwerten in einem möglichst großen Parameterraum ist die Basis für eine mathematische Modellierung der Bildungskinetiken und somit zur Entschlüsselung des Reaktionsnetzes.

---

## 9. Literaturverzeichnis

---

- [Atk-2007] P. W. Atkins, J. de Paula  
Physikalische Chemie, 4. Auflage  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
- [Arp-2007] H.-J. Arpe  
Industrielle Organische Chemie, 6. Auflage  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
- [Ant-2006] Anton Paar GmbH  
Good Density Measurement  
Broschüre, 2006.
- [Bae-2006] M. Baerns *et al.*  
Technische Chemie, 1. Auflage  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [Bar-1945] C. E. Barnes  
Mechanism of Vinyl Polymerization – Role of Oxygen  
*J. Am. Chem. Soc.*, 67, 217 ff., 1945.
- [Bas-1997] BASF Corporation, Chemicals Division  
Acrylic Acid Dimerization  
*Technical Data Sheet*, New Jersey, 1997.
- [Bas-2004] BASF SE  
Heterogene Katalyse – ein Königsweg zu weniger Energieverbrauch  
*Presse-Information*, Ludwigshafen, 2004.
- [Bat-1960] M. I. Batuev *et al.*  
Optical study of the effect of the hydrogen bond on conjugation in acrylic and methacrylic acids  
*Journal of General Chemistry of the USSR*, 30, 679 – 683, 1960.



- 
- [Bec-2001] H. G. O. Becker *et al.*  
Organikum: Organisch Chemisches Grundpraktikum, 21. Auflage  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [Bec-2002] H. Becker, H. Vogel  
Influence of the Metal Ions  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on the stability and  
Oxygen Consumption of Acrylic Acid and Methacrylic Acid  
*Chem. Eng. Technol.*, 25, No. 5, p. 547 – 552, **2002**.
- [Bec-2003] H. Becker  
Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten – Stabilisator und  
Sauerstoffverbrauch -  
*Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Bec-2004] H. Becker, H. Vogel  
Stabilization of Acrylic Esters  
*Chem. Eng. Technol.*, 27, No. 10, p. 1122 – 1126, **2004**.
- [Bec-2006a] H. Becker, H. Vogel  
Phenothiazine as Stabilizer of Acrylic Acid  
*Chem. Eng. Technol.*, 29, No. 8, p. 931 – 936, **2006**.
- [Bec-2006b] H. Becker, H. Vogel  
The Role of Hydroquinone Monomethylether in the Stabilization of Acrylic Acid  
*Chem. Eng. Technol.*, 29, No. 10, p. 1227 – 1231, **2006**.
- [Beu-2006] S. Beuermann *et al.*  
Free-Radical Propagation Rate Coefficient on Nonionized Methacrylic Acid in  
Aqueous Solution from Low Monomer Concentrations to Bulk Polymerization  
*Macromolecules*, 39, 184 – 193, **2006**.
- [Bou-1935] M. Bourguet, L. Piaux  
Raman effect and organic chemistry - Raman spectra of ethylenic compounds of  
the general formula  $\text{CH}_2\text{CHR}$   
*Bulletin de la Societe Chimique de France, Memoires*, 2, 1958 – 1969, **1935**.
-

- 
- [Bra-2008] R. H. Brand  
Über die Stabilität und die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs von  
Acrylsäure- / Wassermischungen  
*Diplomarbeit*, Hochschule Mannheim, **2008**.
- [Bro-1969] W. G. Brown  
Mechanism of the Thermal Initiation in Styrene Polymerization  
*Die Makromolekulare Chemie*, 128, 130 – 136, **1969**.
- [Bru-1998] Bruker Optik GmbH  
User Manual RAM II Modul  
Ettlingen, **1998**.
- [Bub-1995] M. Buback, F.-O. Mähling  
Dimerization of Acrylic Acid and Methacrylic Acid in Supercritical Ethylene  
*J. of Supercritical Fluids*, 8, 119 – 126, **1995**.
- [Cha-1987] S. W. Charles *et al.*  
*J. Mol. Sstruct.*, 17, 157, **1987**.
- [Cha-1963] Y. Chatani *et al.*  
Chrystal structures of monomers polymerizable in their solid states. Part 1:  
Acrylic acid  
*J. of Polym. Sci. Part B: Polymer Letters*, 1, 419 – 421, **1963**.
- [Cla-2001] J. Clayden *et al.*  
Organic Chemistry  
*Oxford University Press*, New York, **2001**.
- [Cut-1996] S. S. Cutié *et al.*  
The Effect of MeHQ on the Polymerization of Acrylic Acid in the Preparation of  
Superabsorbent Gels  
*J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 577 – 589, **1996**.

- 
- [Eli-1990] H.-G. Elias  
Makromoleküle, Band 1 Grundlagen, Struktur – Synthese – Eigenschaften,  
5. Auflage  
*Hüthig & Wepfel Verlag, Basel, 1990.*
- [Egh-2007] A. Eghbal Alagha  
Einfluss von Wasser auf die Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure  
*Diplomarbeit, Hochschule Darmstadt, 2007.*
- [Egh-2009] A. Eghbal Alagha, R. H. Brand, A. Drochner, H. Vogel  
Vortrag: „Über die Stabilität von Vinylmonomeren“  
*ProcessNet Jahrestagung, Mannheim, 2009.*
- [Evo-2010] Evonik Industries  
[http://geschichte.evonik.de/sites/geschichte/de/chemie/historie/roehm/  
pages/default.asp](http://geschichte.evonik.de/sites/geschichte/de/chemie/historie/roehm/pages/default.asp), 23. Juli 2010, 11:20Uhr
- [Fan-1987] K. Fan *et al.*  
*J. Mol. Sstruct.*, 31, 157, **1987.**
- [Fea-1967] W. R. Fairheller, J. E. Katon  
The vibrational spectra of acrylic acid and sodium acrylate  
*Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 23, 2225 – 2232, **1967.**
- [Flo-1937] P. J. Flory  
The Mechanism of Vinyl Polymerizations  
*J. Am. Chem. Soc.*, 59, 241 - 253, **1937.**
- [Fra-2007] Fraunhofer Institut WKI  
Pressemitteilung 27.07.2007.
- [Fri-1994] M. J. Fried  
Stabilisierung von Acrylmonomeren  
*Farbe & Lack*, 100, 604 – 609, **1994.**

- 
- [Gcs-2010] German Catalysis Society, ProcessNet  
Katalyse – Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum,  
3. Auflage  
*Roadmap der deutschen Katalyseforschung*, Frankfurt am Main, **2010**.
- [Gla-1974] G. P. Gladyshev *et al.*  
Effektivitätserhöhung von Inhibitoren bei der Polymerisation durch Anwesenheit  
von Sauerstoff  
*Proc. Acad. Sci. USSR*, 215, 4, 898 - 901, **1974**.
- [Gün-2003] H. Günzler, H.-U. Gremlich  
IR-Spektroskopie: Eine Einführung, 4. Auflage  
*Wiley-VCH Verlag*, Weinheim, **2003**.
- [Hen-1969] G. Henrici-Olivé, S. Olivé  
Polymerisation, Kinetik – Katalyse - Mechanismen  
*Verlag Chemie*, **1969**.
- [Hes-2005] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh  
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Auflage  
*Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, **2005**.
- [Hig-1963] M. A. Higgs, R. L. Sass  
The crystal structure of acrylic acid  
*Acta Crystallographica*, 16, 657 – 661, **1963**.
- [Ici-2010] <http://www.icis.com/v2/chemicals/9074870/acrylic-acid/uses.html>  
23. Juli 2010, 14:18 Uhr.
- [Ihm-2002] E. C. Ihmels  
Experimentelle Bestimmung, Korrelation und Vorhersage von Dichten und  
Dampfdrücken  
*Dissertation*, Universität Oldenburg, 2002.

- 
- [Kah-1880] G. W. A. Kahlbaum  
Über polymere Acrylsäuremethylester  
*Ber. Dt. chem. Ges.*, 13, 2348, **1880**.
- [Kan-2010] K. Kantchev  
Untersuchung der Dissoziation von organischen Säuren in Wasser und Dioxan  
*Fortgeschrittenenpraktikum in Technischer Chemie*, Technische Universität  
Darmstadt, **2010**.
- [Ker-1971] R. Kerber, H. Glamann  
Zur Lösungsmittelabhängigkeit der Copolymerisationsparameter von Systemen  
die Acrylsäure enthalten  
*Die Makromolekulare Chemie*, 144, 1 – 16, **1971**.
- [Kli-2010] M. Klingenberger  
Untersuchung der Assoziatstrukturen von Acrylsäure in Wasser und Dioxan  
*Hauptvertiefungspraktikum in Technischer Chemie*, Technische Universität  
Darmstadt, **2010**.
- [Koh-1937] K. W. F. Kohlrausch, R. Skrabal  
Studien zum Ramaneffekt  
*Monatshefte für Chemie*, 70, 377 – 397, **1937**.
- [Kra-1976] P. F. Krause, J. E. Katon, K. K. Smith  
The polarized IR spectrum of crystalline acrylic acid  
*Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32, 957 – 962, **1976**.
- [Kur-1980] J. J. Kurland  
Quantitative Aspects of Synergistic Inhibition of Oxygen and p-Methoxyphenol in  
Acrylic Acid Polymerization  
*J. Polym. Sci.*, 18, 1139 – 1145, **1980**.
- [Lab-1977] F. Laborie  
Influence of the solvents on the gamma-ray polymerization of acrylic acid I.  
*J. Polym. Sci.*, 15, 1257 – 1288, **1977**.
-

- 
- [Lac-2004] I. Lacik *et al.*  
PLP-SEC Study into the Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Partially and Fully Ionized Acrylic Acid in Aqueous Solution  
*Macromol. Chem. Phys.*, 205, 1080 – 1087, **2004**.
- [Lan-2002] P. W. Langvardt  
Acrylonitrile  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**.
- [Lev-1985] L. B. Levy  
Inhibition of Acrylic Acid Polymerization by Phenothiazine and p-Methoxyphenol  
*J. Polym. Sci.*, 23, 1505 – 1515, **1985**.
- [Lev-1987] L. B. Levy  
Inhibitor – Oxygen Interactions in Acrylic Acid stabilization  
*Plant / Operations Progress*, 6, 188 – 189, **1987**.
- [Lev-1989] L. B. Levy, J. D. Penrod  
The Anatomy of an Acrylic Acid Runaway Polymerization  
*Plant / Operations Progress*, 8, 105 – 108, **1989**.
- [Lin-1984a] J. Lingnau, G. Meyerhoff  
The spontaneous polymerization of methyl methacrylate VII –External heavy atom effect on the initiation  
*Die Makromolekulare Chemie*, 17, 4, 941 – 945, **1984**.
- [Lin-1984b] J. Lingnau, G. Meyerhoff  
The spontaneous polymerization of methyl methacrylate VIII –Polymerization kinetics of acrylates containing chlorine atoms  
*Macromolecules*, 18, 3, 587 – 600, **1984**.

- 
- [Mah-1969] L. R. Mahoney  
Antioxidantien  
*Angew. Chem*, 15, 555 – 563, **1969**.
- [May-1958] F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russell  
The Oxidation of Unsaturated Compounds IX. Effects of Structure on the Rates and Products of Oxidation of Unsaturated Compounds.  
*J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2500 – 2507, **1958**.
- [May-1968] F. R. Mayo  
The dimerization of styrene  
*J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1289 - 1295, **1968**.
- [Mic-2009] G. Michalik  
Dichte und Salzlöslichkeit sowie Hydrolyse von Nicotinsäurenitril  
*Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Mon-1938] D. Monnier *et al.*  
Spectres Raman de l'acide acrylique et des méthacrylates de méthyle et d'éthyle à divers degrés de polymérisation  
*Helvetica Chimica Acta*, 21, 1349-1355, **1938**.
- [Mor-1976] H. Morita *et al.*  
*S. Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 922, **1976**.
- [Mvu-2001] E. Mvula, M. N. Schuchmann, C. v. Sonntag  
Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxyl radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 264 – 268, **2001**.
- [Nic-1991] A. Nicholson  
The Effect of O<sub>2</sub> Concentration on Methacrylic Acid Stability  
*Plant / Operations Progress*, 10, 171 – 183, **1991**.
-

- 
- [Odi-2004] G. Odian  
Principles of Polymerization, 4. Auflage  
*John Wiley & Sons Inc.*, Hoboken, New Jersey, **2004**.
- [Oha-2006] T. Ohara  
Acrylic Acid and Derivates  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry  
*Wiley-VCH Verlag*, Weinheim, **2006**.
- [Opi-2009] B. Opitz  
Kinetische Untersuchungen von wässriger Acrylsäure während der  
Inhibierungsperiode  
*Bachelor Thesis*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Pfe-2009a] C. Pfeifer  
Kinetische Untersuchung der Diacrylsäurebildung und der Stabilität von  
wässrigen Acrylsäuremischungen  
*Bachelor Thesis*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Pfe-2009b] C. Pfeifer  
Quantifizierung des Wassereinflusses auf die Stabilität von Acrylsäure  
*Fortgeschrittenenpraktikum in Technischer Chemie*, Technische Universität  
Darmstadt, **2009**.
- [Pfe-2009c] C. Pfeifer  
Synthese und quantitative Analytik von Diacrylsäure  
*Fortgeschrittenenpraktikum in Technischer Chemie*, Technische Universität  
Darmstadt, **2009**.
- [Pok-1988] S. Pokorný  
The Effect of acrylic acid dimer on the properties of carboxycement  
*J. of Dentistry*, 16, 2, 76 – 79, **1988**.



- 
- [Ree-1958] L. W. Reeves, W. G. Schneider  
Nuclear magnetic resonance studies of hydrogen bonding in acetic acid  
*Transaction of the Faraday Society*, 54, 314 – 320, **1958**.
- [Sch-1956] G. V. Schulz, G. Henrici  
Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff  
*Makromol. Chem.*, (18/19), 437 – 454, **1998**.
- [Sch-1998] S. Schulze, H. Vogel  
Aspects of the Safe Storage of Acrylic Monomers: Kinetics of the Oxygen Consumption  
*Chem. Eng. Technol.*, 21, No. 10, p. 829 – 837, **1998**.
- [Sch-1999] S. Schulze  
Lager- und Prozessstabilisierung von (Meth-)Acrylmonomeren – Einfluss von Verunreinigungen auf Stabilität und Sauerstoffverbrauch –  
*Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [She-1938] S. M. Sherlin *et al.*  
Die Kondensation und Polymerisation von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Säuren. III. Polymerisation von Acrolein und Acrylsäure und der Aufbau von deren Dimeren  
*Zhurnal Obshchei Khimii*, 8, 22 – 34, **1938**.
- [Sim-1958] A. Simon *et al.*  
Über raman und ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Hochpolymeren  
*J. Polym. Sci.*, 30, 201 – 226, **1958**.
- [Son-2002] Ji-Suk Son *et al.*  
A Study on the storage stability of Acrylic Acid and formation of Diacrylic Acid during their Storage  
*J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13, No. 1, 99 – 113, **2002**.

- 
- [Sri-2009a] S. Srinivasan *et al.*  
Computational Study of the Self-Initiation Mechanism in Thermal Polymerization of Methyl Acrylate  
*J. Phys. Chem.*, 113, 10787 – 10794, **2009**.
- [Sri-2009b] S. Srinivasan  
Computational and Experimental Study of Spontaneous Thermal Polymerization of Alkyl Acrylates  
*Dissertation*, Drexel University, Philadelphia, **2009**.
- [Tau-2005] G. Taurand  
Phenothiazine and Derivates  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry  
Wiley VCH-Verlag, Weinheim, **2005**.
- [Thi-2004] S. C. Thickett, R. G. Gilbert  
Propagation rate coefficient of acrylic acid: Theoretical investigation of the solvent effect  
*Polymer*, 45, 6993 – 6999, **2004**.
- [Tie-2005] B. Tieke  
Makromolekulare Chemie, 2. Auflage  
Wiley-VCH Verlag., Weinheim, **2005**.
- [Tyl-1993] T. R. Tyler, S. R. Murphy, E. K. Hunt  
Health Effect Assessments of the Basic Acrylates  
BAMM-Association – CRC Press Inc., Boca Raton, **1993**.
- [Tro-1976] E. Trommsdorff  
Dr. Otto Röhm – Chemiker und Unternehmer, 1. Auflage  
Econ Verlag GmbH, Düsseldorf - Wien, **1976**.

- 
- [Ume-1974] J. Umemura, S. Hayashi  
Infrared Spectra and Molecular Configurations of Liquid and Crystalline Acrylic Acid  
*Bulletin of the Inst. for Chem. Research, Kyoto University*, 52, 585 – 595, **1974**.
- [Val-2010] A. Valdebenito, M. V. Encinas  
Effect of solvent on the free radical polymerization of N,N-dimethylacrylamide  
*Polym. Int.*, 59, 1246 – 1251, **2010**.
- [Wam-1988] F. M. Wampler III.  
Formation of Diacrylic Acid during Acrylic Acid Storage  
*Plant / Operations Progress.*, 7, No. 3, 183 – 189, **1988**.
- [Zbi-1990] C. Zbigniew  
Wasserlöslicher Haftkleber auf Polyvinylcarbonsäurebasis, seine Herstellung und seine Verwendung  
*Patentschrift DE 3825527 C1*, Koblenz, **1990**.
- [Zeh-2007] P. Zehner *et al.*  
Gasinduziertes Tankmischen für Acrylsäure und deren Derivate  
*Chem. Ing. Tech.*, 79, No. 7, p. 1076 – 1079, **2007**.

---

## 10. Anhang

---

### 10.1. Chemikalien

Acetonitril	> 99 % p.a., Acros Organics
Acrylsäure:	Glacial Acrylic Acid >99,8 %, stabilisiert mit 180 – 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, Fa. BASF SE, D-Ludwigshafen
1,4-Dioxan:	> 99 %, Acros Organics
Essigsäure:	Rotipuran <sup>®</sup> , 100 % p.a., Carl Roth
Methanol:	Rotisolv <sup>®</sup> HPLC-Gradient-Grade, Carl Roth.
Methylacrylat:	Glacial, stabilisiert mit 15 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, Fa. BASF SE, D-Ludwigshafen
p-Methoxyphenol:	> 98 %, Fluka
Trifluoressigsäure:	99 %, Acros Organics
<i>t</i> -Butanol:	> 99,7 %, Fluka
Wasser (bidest.):	Technische Universität Darmstadt, selbst destilliert
Wasser (voll entsalzt):	Technische Universität Darmstadt, aus Vorrat (60 L für die gesamte Arbeit)

---

## 10.2. Geräte

### O<sub>2</sub>-Kinetik-Anlage

---

CSTR:	Eigenbau, Technische Universität Darmstadt.
Sauerstoffanalyse:	AERO <sub>2</sub> -MAT 4115-B, Fa. Syland Scientific GmbH, D-Heppenheim.
Datenlogger:	Airflow Memory AM-2, Fa. Airflow Lufttechnik GmbH, D-Rheinbach
Kryostat:	Julabo F 10, Fa. Julabo Labortechnik GmbH, D-Seelbach.
3 x Thermostat:	Julabo HC, Fa. Julabo Labortechnik GmbH, D-Seelbach.
3 x Pumpe:	PFTE-Minidosierer BF 411, Fa. Telab <sup>®</sup> Dosiertechnik & Handelsgesellschaft mbH, D-Duisburg.
1 x Pumpe:	PTFE-Minidosierer BF 414, Fa. Telab <sup>®</sup> Dosiertechnik & Handelsgesellschaft mbH, D-Duisburg.
2 x Druckminderer:	SL 20 / 8, 0,5 – 8 bar, Fa. ROTAREX Deutschland GmbH, D-Limburgerhof.
1 x MFC für N <sub>2</sub> :	0 – 300 ml min <sup>-1</sup> (STP), Fa. Bronkhorst <sup>®</sup> HIGH-TEC, NL-Ruurlo.
1 x MFC für N <sub>2</sub> :	0 – 700 ml min <sup>-1</sup> (STP), Fa. Bronkhorst <sup>®</sup> HIGH-TEC, NL-Ruurlo.
1 x MFC für O <sub>2</sub> :	0 – 20 ml min <sup>-1</sup> (STP), Fa. Bronkhorst <sup>®</sup> HIGH-TEC, NL-Ruurlo.
1 x MFC für O <sub>2</sub> :	0 – 100 ml min <sup>-1</sup> (STP), Fa. Bronkhorst <sup>®</sup> HIGH-TEC, NL-Ruurlo.
3 x Magnetrührer:	IKA Color Squid, Fa. IKA Labortechnik GmbH & Co KG, D-Staufen.
3 x Magnetrührer:	IKAMAG REO, Fa. IKA Labortechnik GmbH & Co KG, D-Staufen.

### IPR-Anlage

---

IPR:	Eigenbau, Technische Universität Darmstadt.
Kryostat:	Huber HMD, Peter Huber Kältemaschinenbau GmbH, D-Offenburg.
3 x Termostat:	Julabo HC, Fa. Julabo Labortechnik GmbH, D-Seelbach.
1 x Termostat:	Julabo SC, Fa. Julabo Labortechnik GmbH, D-Seelbach.
2 x Druckminderer:	SL 20 / 8, 0,5 – 8 bar, Fa. ROTAREX Deutschland GmbH, D-Limburgerhof.
1 x MFC für N <sub>2</sub> :	10 – 500 ml min <sup>-1</sup> (STP), Fa. Bronkhorst <sup>®</sup> HIGH-TEC, NL-Ruurlo. (mit Kalibrierkurve für 4 – 200 ml min <sup>-1</sup> (STP) und für 15 – 750 ml min <sup>-1</sup> (STP))
1 x MFC für O <sub>2</sub> :	0,4 – 20 ml min <sup>-1</sup> (STP), Fa. Bronkhorst <sup>®</sup> HIGH-TEC, NL-Ruurlo.
12 x Magnetrührer:	Komet VARIOMAG, Fa. Thermo Fisher Scientific GmbH, D-Ulm.
1 x Magnetrührer:	IKAMAG REO, Fa. IKA Labortechnik GmbH & Co KG, D-Staufen.

---

## HPLC-Analytik

---

HPLC System Beckmann System Gold:	Solvent Modul 125 (mit 2 Pumpen für Gradientenbetrieb) Autosampler 507e Detektor 168 (UV-Detektor) Entgaser (Eigenbau) Säulenofen (Eigenbau)
Software:	Beckman Coulter Karat 5.0
Säule:	Waters Symmetry C18, 250 x 4,6 mm, 5 mm
Vorsäule:	Waters Symmetry C18, 20 x 3,9 mm, 5 mm

## IP-Bestimmung in EPA-Gewindeflaschen und DiAA-Kinetik

---

5 x Termostat: Julabo HC, Fa. Julabo Labortechnik GmbH, D-Seelbach.

## Leitfähigkeitsmessung

---

Leitfähigkeitselektrode: LTG 0,1/23 SMEK, Fa. Sensortechnik Meinsberg GmbH, D-Meinsberg  
1 x Termostat: Julabo HC, Fa. Julabo Labortechnik GmbH, D-Seelbach.

## Dichtemessung

---

Biegeschwinger Dichtemessung: TMA 500, Fa. Anton Paar GmbH, D-Ostfildern

## NMR-Spektrometer

---

Bruker 300 bzw. 500 MHz Spektrometer, Typ DRX 300 bzw. 500, Bruker Optik GmbH, D-Ettlingen.

---

## Raman-Spektrometer

---

wavelength:	1064 nm
cw output power:	> 500 mW, adjustable
wavelength stability:	< 1 cm-1
band with:	0,5 cm-1
total intensity of adjacent lines:	< 0,01 % of actual power
TEM00 beam diameter (1 / e2):	0,33 mm
TEM00 beam divergence (1 / e2):	< 4,5 mrad
beam pointing stability:	< ± 5 % of beam divergence
stability of output power over 8 hrs.	< ± 2 % (typical 0,5 %)
noise (< 10 Hz to > 100 kHz):	< 1,0 rms (typical 0,1 %)
polarization:	linear 100:1, horizontal
remote control:	on / off (Interlock), TTL compatible
operating voltage:	110 / 220 V, AC ± 10 %
power consumption:	< 300 W (typical 150 W)
ambient temperature range for operation:	0 – 35 °C
laser head heat sink temperature for conductive cooling:	0 – 55 °C
dimensions of laser head, weight:	275 x 55 x 51 mm, 2,2 kg
dimensions of power supply, weight:	212 x 107 x 77 mm, 4, kg

Daten aus [Bru-1998].

---

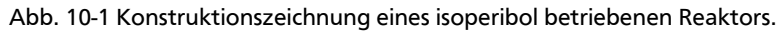
### 10.3. Physikalische und chemische Eigenschaften von Acrylsäure

Molmasse:	72,06 g mol <sup>-1</sup>
Summenformel:	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Strukturformel:	CH <sub>2</sub> =CH-(C=O)-OH
CAS-Nr.:	79-10-7
Geruch:	sauer
Geruchsgrenze:	0,1 ppm (L L <sup>-1</sup> )
Siedepunkt:	141 °C
Dampfdruck:	4 mm Hg, bei 20 °C
Gefrierpunkt:	13 °C
Brechungsindex:	1,4224 bei 20 °C
Dichte:	1,049 g cm <sup>-1</sup> bei 20 °C
Flammpunkt (offenes Gefäß):	54 °C
Flammpunkt (geschlossenes Gefäß):	50 °C
Untere Explosionsgrenze:	2 % (L L <sup>-1</sup> )
Obere Explosionsgrenze:	8 % (L L <sup>-1</sup> )

Quelle: [Tyl-1993]



---



## 10.5. Biegeschwinger-Dichtemessung

Diese Messtechnik beruht auf dem Prinzip der ungedämpften harmonischen Schwingung. In diesem Modell ist eine Masse  $m$  über eine Feder mit der Federkonstante  $D$  mit einer unendlich schweren Gegenmasse  $M_{\infty}$  verbunden (siehe Abb. 10-2).

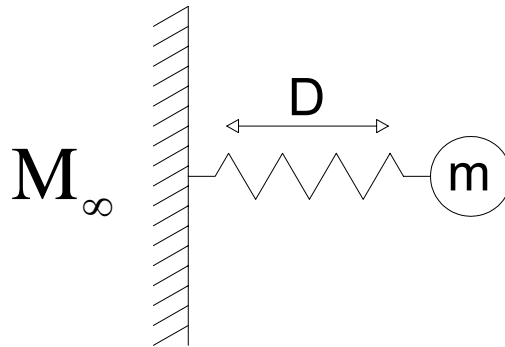


Abb. 10-2 Prinzip der ungedämpften harmonischen Schwingung nach [Ihm-2002].

Regt man die Masse  $m$  zur Schwingung gegen  $M_{\infty}$  an, so stellt sich eine Eigenfrequenz  $\nu$  ein, die durch Gl. 10-1 gegeben ist [Mic-2009]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{m}}. \quad \text{Gl. 10-1}$$

Führt man die Periodendauer  $\omega$  ein und stellt Gl. 10-1 nach ihr um, so erhält man

$$\omega = \frac{1}{\nu} = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m}{D}}. \quad \text{Gl. 10-2}$$

Das Prinzip der harmonischen Schwingung lässt sich unter bestimmten Voraussetzungen auf ein U-förmiges Rohr übertragen, das einseitig in eine Gegenmasse eingespannt ist. Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 10-3.

Zwei Permanentmagnete ( $M_1$ ,  $M_2$ ) sind am U-Rohr (U) befestigt und ragen in zwei Spulen. Durch Wechselstrom in einer der Spulen (Anregerspule  $S_1$ ) wird die Schwingung des Rohrs angeregt. Diese Schwingung induziert in der anderen Spule (Abnehmerspule  $S_2$ ) einen Wechselstrom mit der Periodendauer der mechanischen Schwingung. In der Anregerspule erfolgt eine verstärkte Rückkopplung der gemessenen Periodendauer, sodass eine ungedämpfte Schwingung vorliegt.

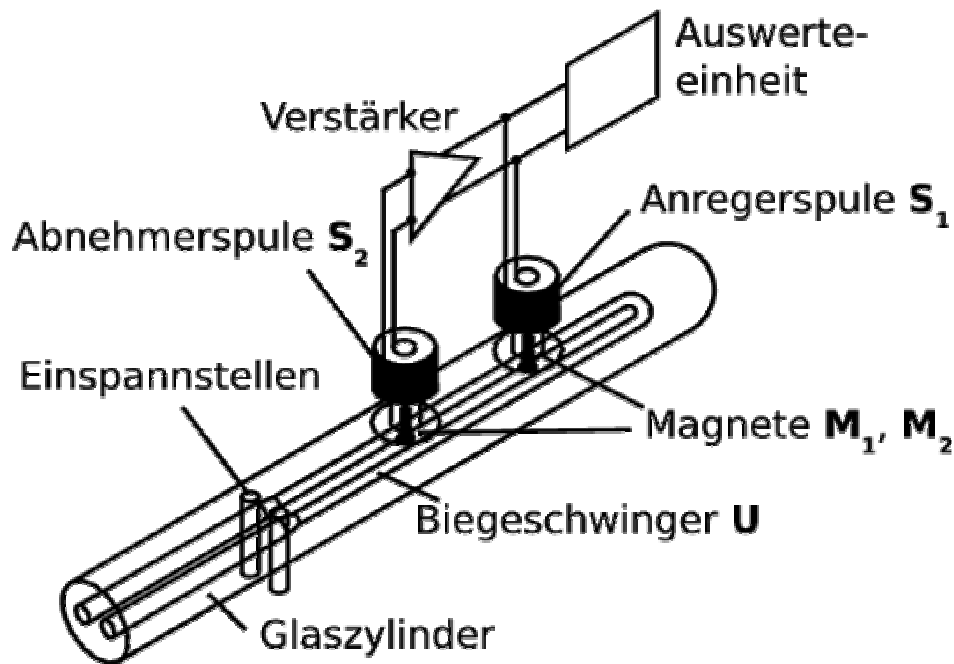


Abb. 10-3 Funktionsprinzip eines Biegeschwinger-Dichtemessgerätes nach Anton Paar [Kli-2010].

Unter diesen Voraussetzungen gilt Gl. 10-2 und die Masse  $m$  kann durch die Summe der Masse des U-Rohrs  $m_{\text{Rohr}}$  und der Masse des Mediums  $m_{\text{Medium}} = V \cdot \rho_{\text{Medium}}$  ersetzt werden [Mic-2009]:

$$\omega = 2\pi \cdot \frac{\sqrt{m_{\text{Rohr}} + V \cdot \rho_{\text{Medium}}}}{D} . \quad \text{Gl. 10-3}$$

Umformen nach der Dichte ergibt:

$$\rho_{\text{Medium}} = \frac{D}{4\pi^2 \cdot V} \cdot \omega^2 - \frac{m_{\text{Rohr}}}{V} . \quad \text{Gl. 10-4}$$

Da die Gerätekonstanten  $D$ ,  $V$  und  $m_{\text{Rohr}}$  nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können und sich mit der Zeit ändern, wird Gl. 10-4 zusammengefasst zu Gl. 10-5 [Mic-2009]:

$$\rho = A \cdot \omega^2 - B . \quad \text{Gl. 10-5}$$

Die Konstanten  $A$  und  $B$  werden mittels Kalibrierung über die bekannten Dichten von Referenzsubstanzen wie z.B. Luft oder Wasser bestimmt. Da nur das Volumen bis zu den Einspannstellen an der Schwingung teilnimmt, können in Biegeschwinger-Dichtemessern auch Dichten von strömenden Medien gemessen werden (kontinuierliche Messung) [Ant-2006].

## 10.6. Berechnung der mittleren molaren Volumina

Das partielle molare Volumen  $V_{i,m}$  einer Komponente  $i$  in einer Mischung ist definiert als die Volumenänderung der Mischung pro zugefügter Menge des Stoffes  $i$  bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und keiner weiteren Änderung der Zusammensetzung [Kli-2010] (Gl. 10-6):

$$V_{i,m} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n,\dots} . \quad \text{Gl. 10-6}$$

Analog lässt sich das molare partielle Volumen auch über das molare Volumen der Mischung  $V_m = V/n_{\text{ges.}}$  und den Stoffmengenanteil  $x_i = n_i/n_{\text{ges.}}$  ausdrücken (Gl. 10-7):

$$V_{i,m} = \left( V_m + \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right) \cdot (1 - x_i) \right)_{p,T,x,\dots} . \quad \text{Gl. 10-7}$$

Bei Kenntnis aller partieller molaren Volumina lässt sich das Volumen der Lösung berechnen:

$$V = \sum_i V_{i,m} \cdot n_i \quad \text{Gl. 10-8}$$

$$V_m = \sum_i V_{i,m} \cdot x_i . \quad \text{Gl. 10-9}$$

In idealen Mischungen entspricht das partielle molare Volumen der Komponenten ihren Molvolumina, d.h. das Volumen der Mischung ergibt sich additiv aus den Molvolumina der einzelnen Komponenten. Für eine ideale binäre Mischung muss sich für die Abhängigkeit des molaren Volumens von der Zusammensetzung eine Gerade ergeben (Abb. 10-4).

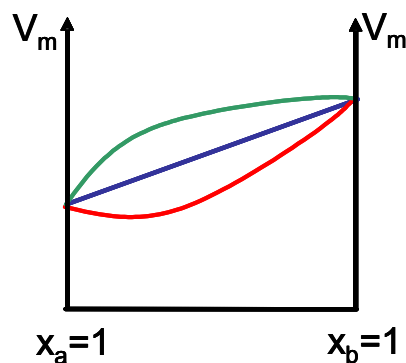


Abb. 10-4 Verlauf des molaren Volumens einer idealen (blau) und von nicht idealen binären Mischungen (rot = Dichtemaximum, grün = Dichteminimum).

Die Berechnung der in Abschnitt 5.5.1 dargestellten mittleren Molvolumina erfolgt mittels der nachfolgenden Gleichungen:

$$\rho(x_{AA}) = \frac{m_{ges.}}{V_{ges.}} \quad \text{mit } V_{ges.} = V_m \cdot n_{ges.} \text{ und } m_{ges.} = m_{AA} + m_{H_2O}$$

$$\rho(x_{AA}) = \frac{m_{AA} + m_{H_2O}}{V_m \cdot n_{ges.}}$$

$$V_m = \frac{m_{AA} + m_{H_2O}}{V_m \cdot n_{ges.}}$$

$$\text{mit } m = M \cdot n$$

$$V_m = \frac{M_{AA} \cdot n_{AA} + M_{H_2O} \cdot n_{H_2O}}{\rho(x_{AA}) \cdot n_{ges.}}$$

$$\text{mit } n_{AA} = x_{AA} \cdot n_{ges.} \text{ und } n_{H_2O} = (1 - x_{AA}) n_{ges.}$$

$$V_m = \frac{M_{AA} \cdot x_{AA} + M_{H_2O} \cdot (1 - x_{AA})}{\rho(x_{AA})}$$

## 10.7. Bestimmung des Acrylsäuregehaltes mittels NMR-Spektroskopie

Um eine höchst mögliche Genauigkeit bei der Auswertung der NMR-Spektren von Acrylsäure / Wasser und Acrylsäure / Dioxan zu erzielen, wird der Acrylsäuregehalt jeder einzelnen Probe aus Abschnitt 5.5.2, aus den entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ermittelt. Im System Acrylsäure / Wasser kann der Acrylsäureanteil aus dem Verhältnis der Integrale des OH-Signals ( $I_{\text{OH}}$ ) zum Gesamtintegral der nicht-aziden Protonen ermittelt werden. Für Acrylsäure / Dioxan erfolgt die Ermittlung des Acrylsäuregehaltes aus dem Verhältnis des Integrals des OH-Signals ( $I_{\text{OH}}$ ) zum Integral der Dioxansignale [Kli-2010].

Für Acrylsäure / Wasser gilt:

$$x_{AA} = \frac{2}{3 \cdot \left( \frac{I_{\text{OH}}}{I_{n\text{-az}}} \right) - 1} \quad \text{Gl. 10-10}$$

Für Acrylsäure / Dioxan gilt:

$$x_{AA} = (-1) \cdot \frac{1}{8 \cdot \left( \frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{Dioxan}}} \right)} - 1 \quad \text{Gl. 10-11}$$

## 10.8. Messdaten

### 10.8.1. Stabilisatorverbrauch und DiAA-Bildung im CSTR

Die Messdaten in Abschnitt 10.8.1 wurden aus [Opi-2009] entnommen.

Tab. 10-1 Stabilisatorverbrauch und DiAA-Bildung im CSTR für AA rein, 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, Luftsättigung, bei 70 °C.

$t / \text{h}$	$w (\text{O}_2) / \text{ppm} (\text{g g}^{-1})$	$w (\text{MeHQ}) / \text{ppm} (\text{g g}^{-1})$	$w (\text{DiAA}) / \% (\text{g g}^{-1})$
0	56,00	200,00	0,00
15	55,20	-	1,24
25	-	199,56	2,25
30	53,45	-	4,08
50	52,40	-	4,41
75	50,26	198,88	6,37
100	49,58	197,20	8,96

Tab. 10-2 Stabilisatorverbrauch und DiAA-Bildung im CSTR für AA rein, 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, Luftsättigung, bei 80 °C.

$t / \text{h}$	$w (\text{O}_2) / \text{ppm} (\text{g g}^{-1})$	$w (\text{MeHQ}) / \text{ppm} (\text{g g}^{-1})$	$w (\text{DiAA}) / \% (\text{g g}^{-1})$
0	56,00	200,00	0,00
5	49,17	197,80	0,93
10	42,00	191,77	2,39
15	32,94	181,68	3,42
20	23,33	172,19	4,53
25	12,31	153,43	5,18

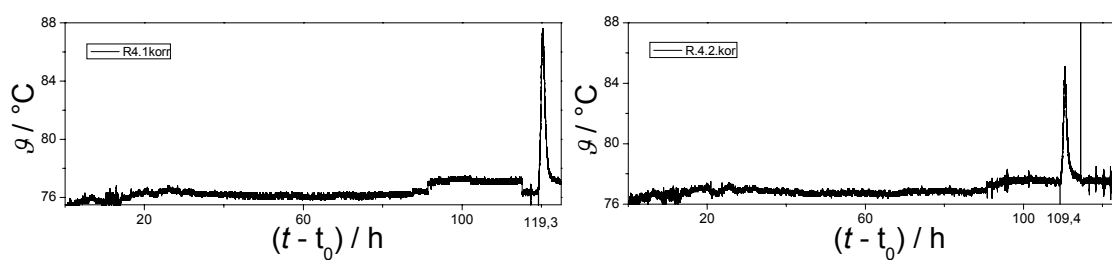
### 10.8.2. IP-Bestimmung von reiner Acrylsäure im IPR

Die Messdaten in Abschnitt 10.8.2 wurden aus [Pfe-2009b] entnommen.

Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 75 °C

Isoliereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

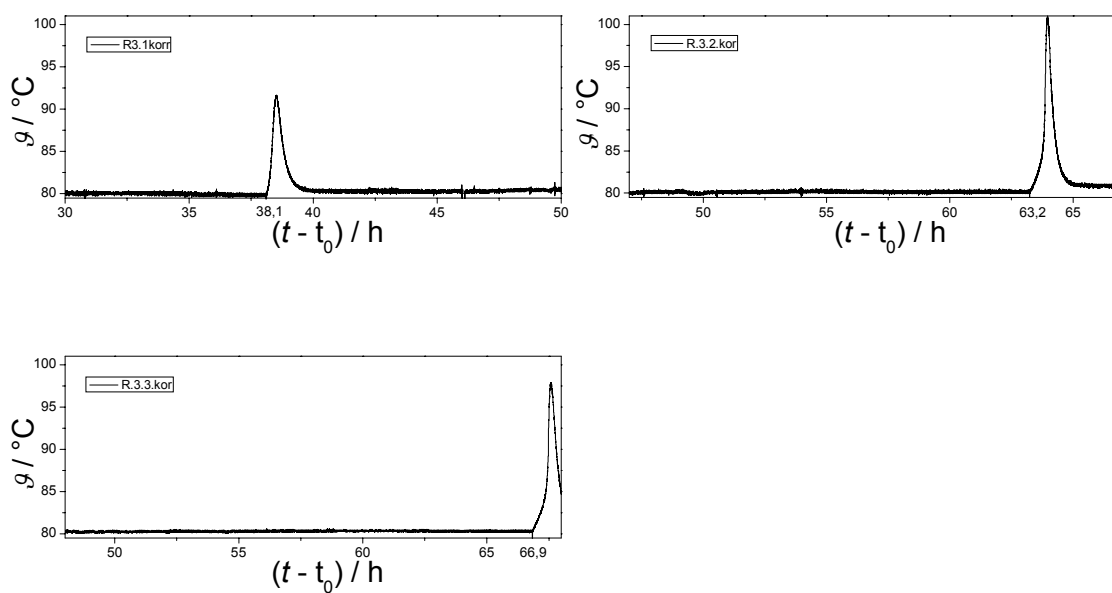
$$\bar{\vartheta} = 76,9^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 114,4\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

$$\bar{\vartheta} = 80,1^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 56,1\text{h}$$

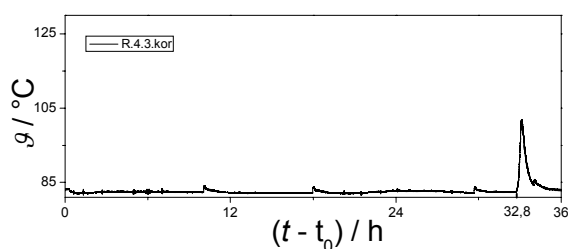
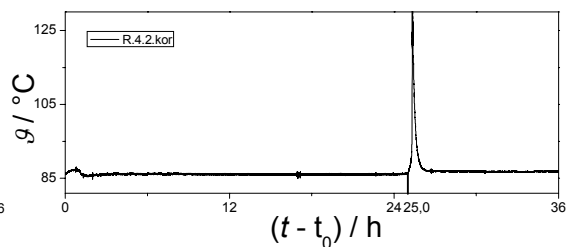
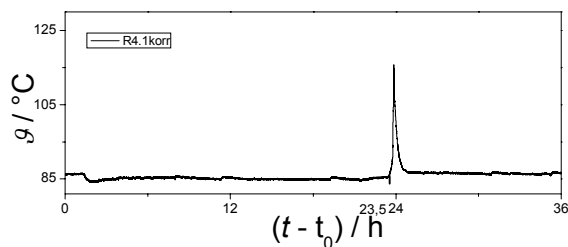




Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 85 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

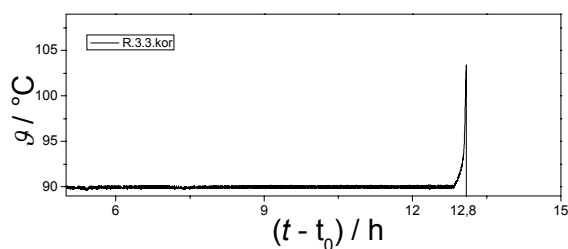
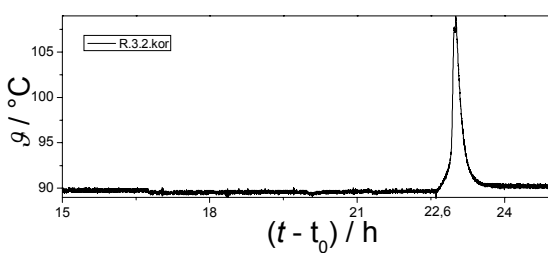
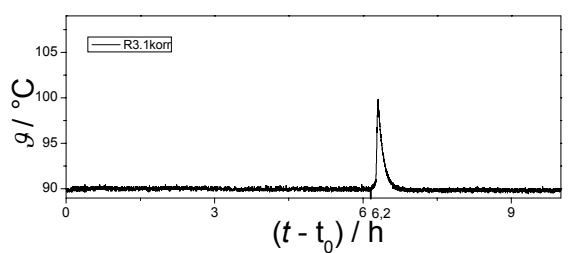
$$\bar{\vartheta} = 85,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 27,1\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 90 °C

Isoliereinsatz: Messing (Cu Zn 39 Pb 3) - 4,75 mm

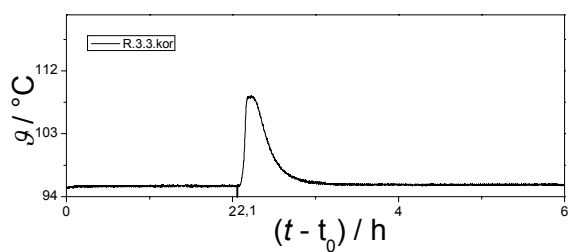
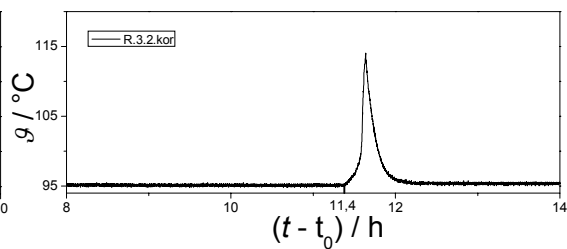
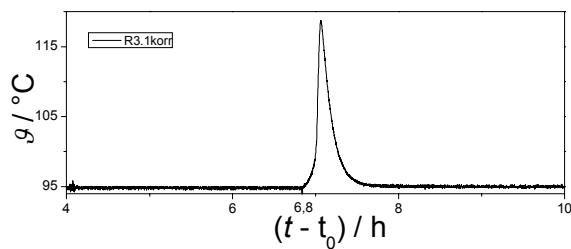
$$\bar{\vartheta} = 89,9^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 13,9\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 95 °C

Isolierereinsatz: Aluminium (Al Cu 4 Pb Mn) - 4,75 mm

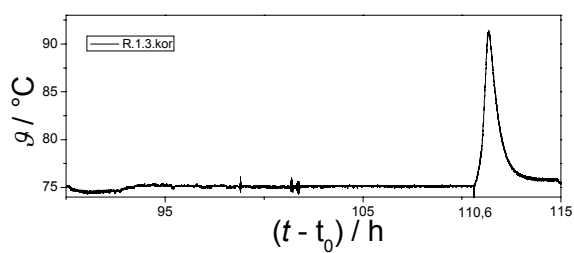
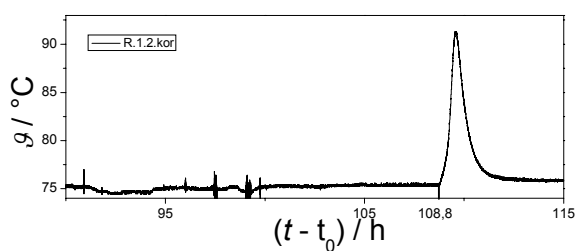
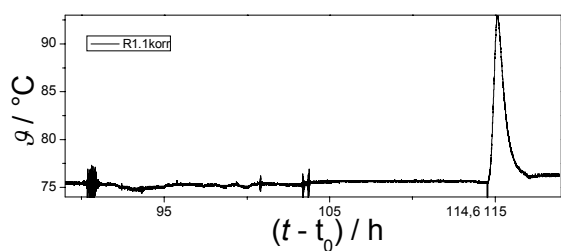
$$\bar{\vartheta} = 95,2^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 6,8h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 17 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 75 °C

Isolierereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

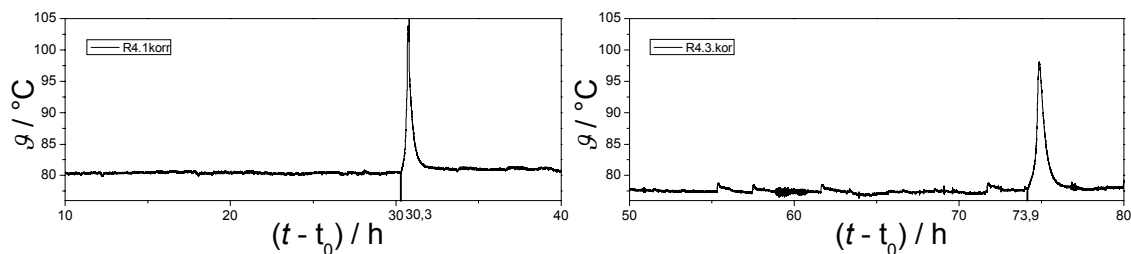
$$\bar{\vartheta} = 75,2^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 111,3h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 17 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

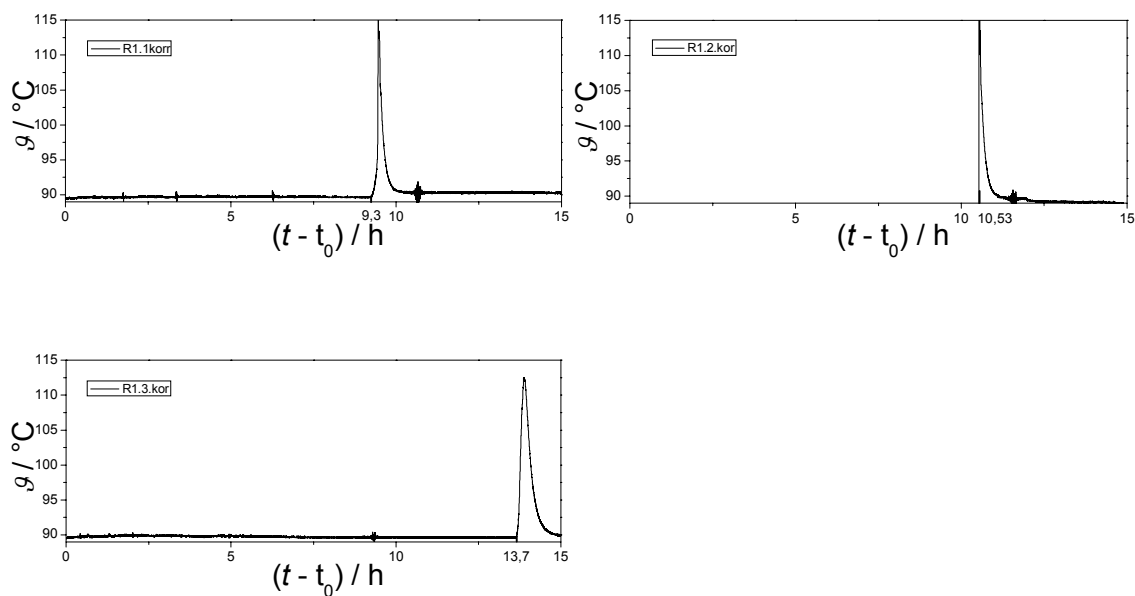
$$\bar{g} = 79,0^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 51,1h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 17 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 90 °C

Isolierereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

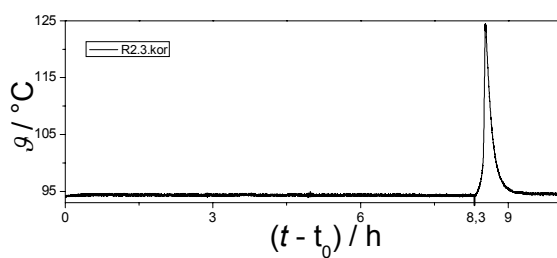
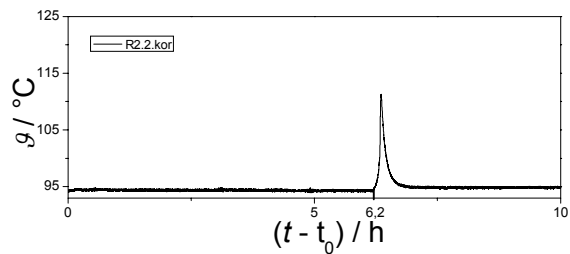
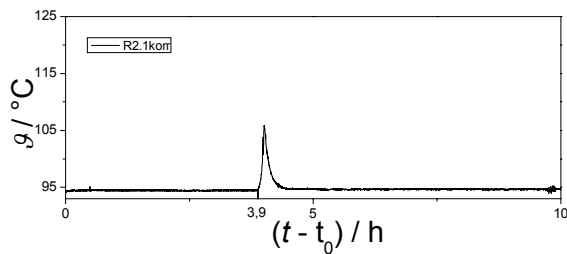
$$\bar{g} = 89,4^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 11,8h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 17 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 95 °C

Isoliereinsatz: Stahl (1.4301) – 4,75 mm

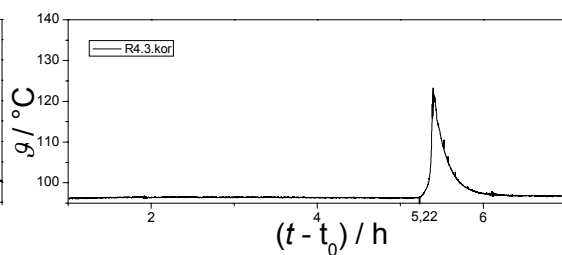
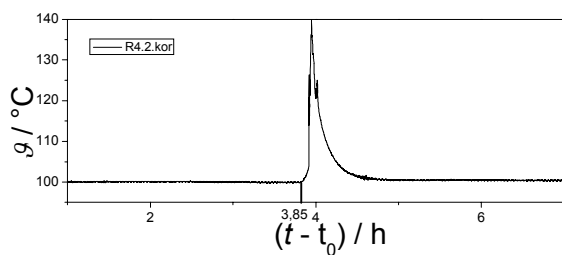
$\bar{\vartheta} = 94,4^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$      $\overline{IP} = 6,1\text{h}$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 17 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 98 °C

Isoliereinsatz: Stahl (1.4301) – 4,75 mm

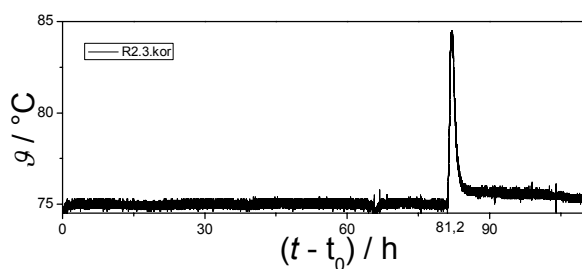
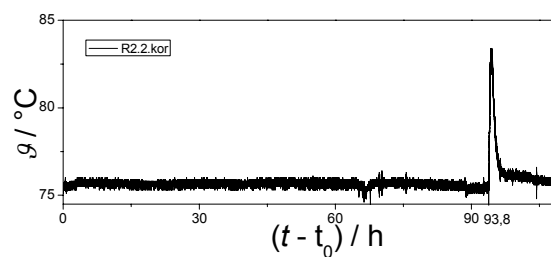
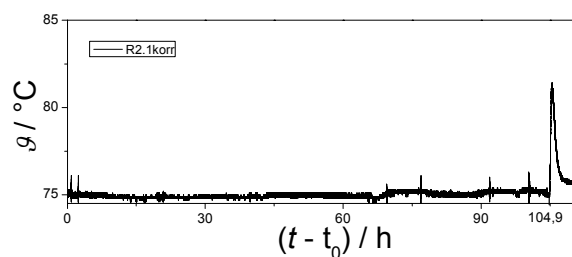
$\bar{\vartheta} = 98,2^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$      $\overline{IP} = 4,5\text{h}$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 11 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 75 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

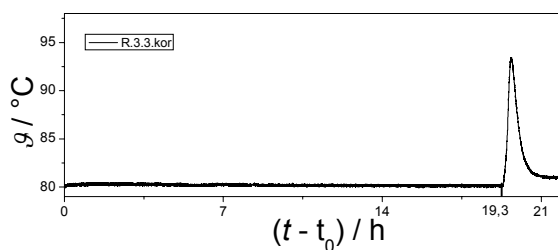
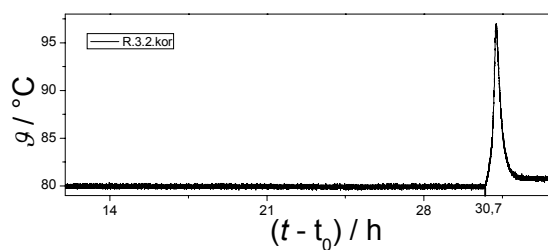
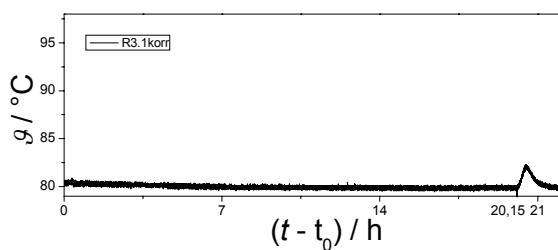
$$\bar{\vartheta} = 75,2^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 93,3\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 11 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

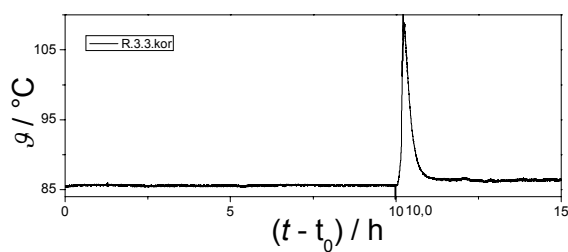
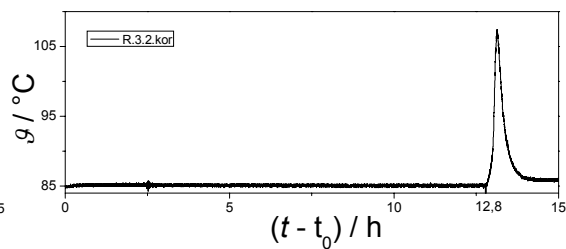
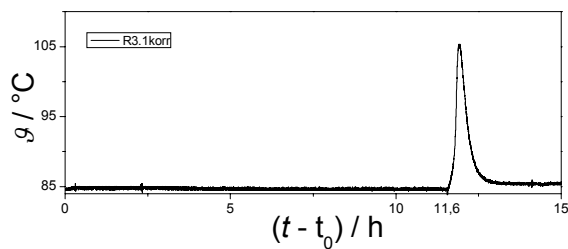
$$\bar{\vartheta} = 80,1^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 23,4\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 11 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 85 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

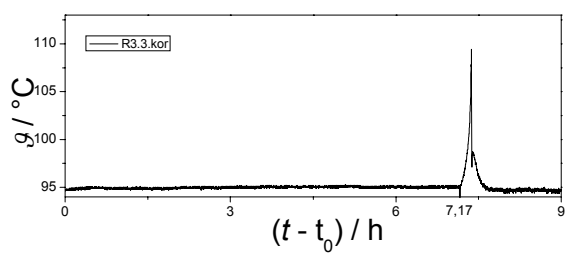
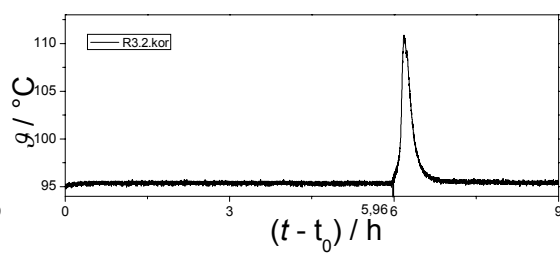
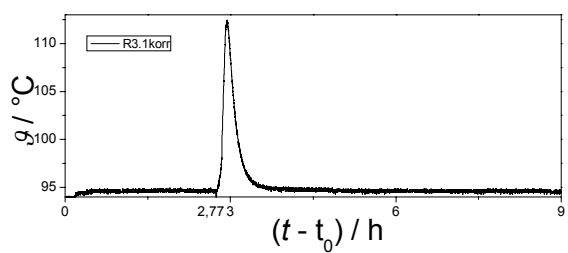
$\bar{\vartheta} = 85,1^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$      $\overline{IP} = 11,5\text{h}$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 11 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 95 °C

Isolierereinsatz: Aluminium (Al Cu 4 Pb Mn) - 4,75 mm

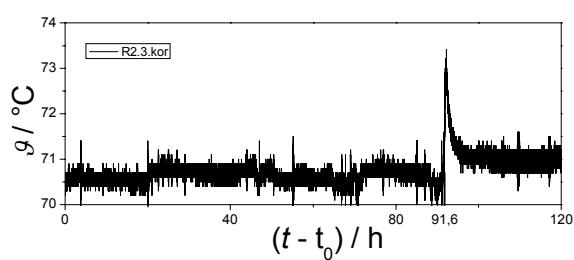
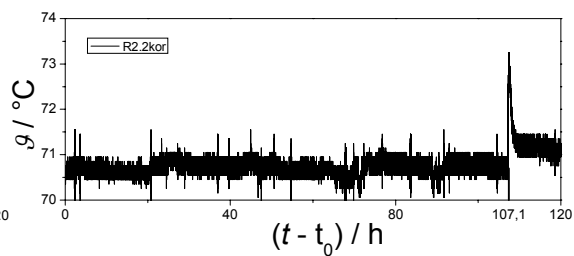
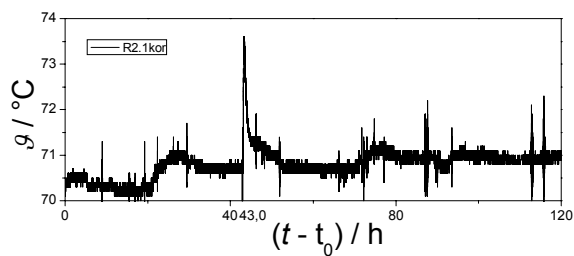
$\bar{\vartheta} = 95,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$      $\overline{IP} = 5,3\text{h}$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 6 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 70 °C

Isoliereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

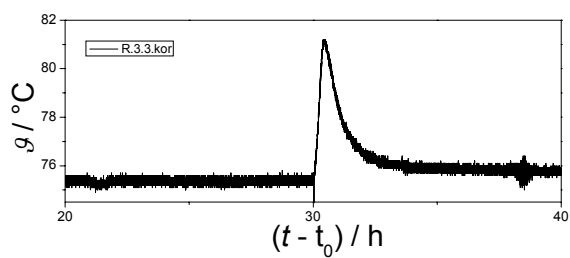
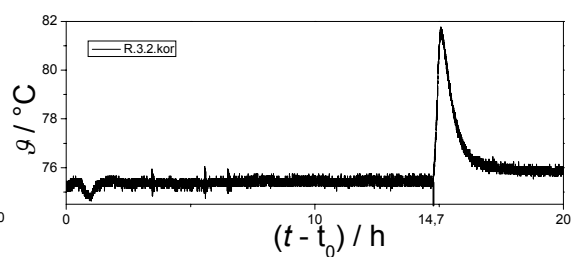
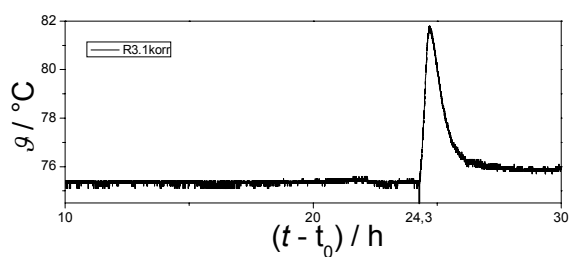
$$\bar{\vartheta} = 70,6^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 80,6\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 6 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 75 °C

Isoliereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

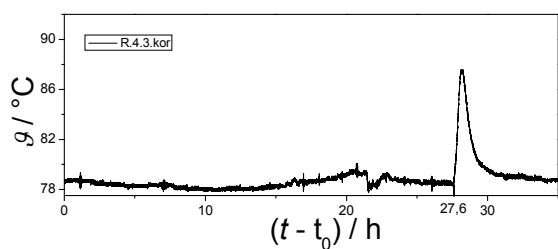
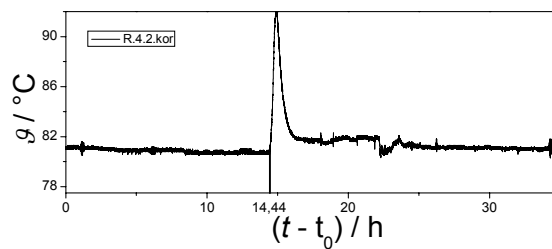
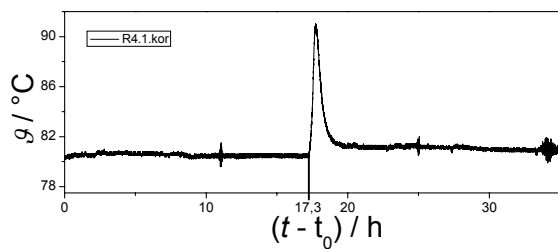
$$\bar{\vartheta} = 75,4^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 27,2\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 6 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

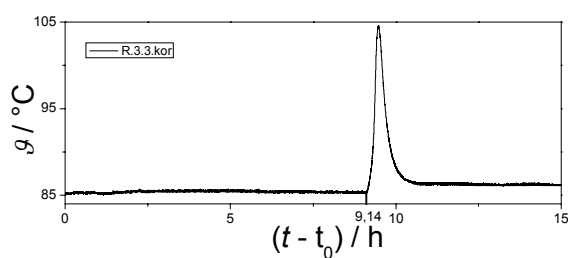
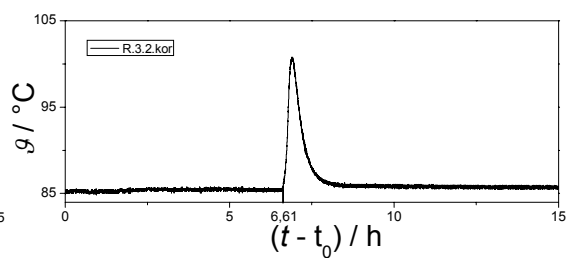
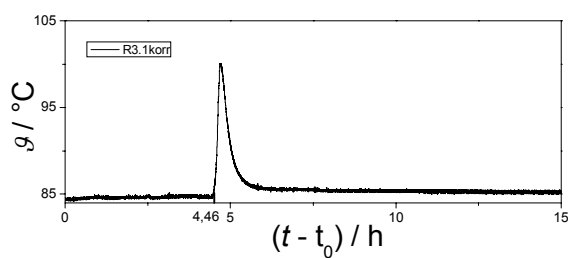
$\bar{\vartheta} = 80,8^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$   $\overline{IP} = 19,8\text{h}$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 6 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 85 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

$\bar{\vartheta} = 85,1^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$   $\overline{IP} = 6,7\text{h}$

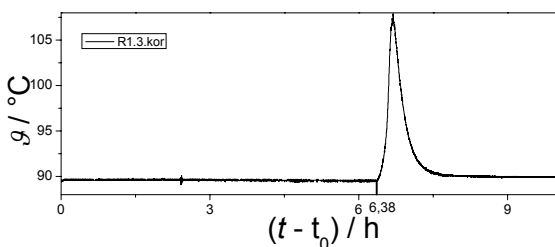
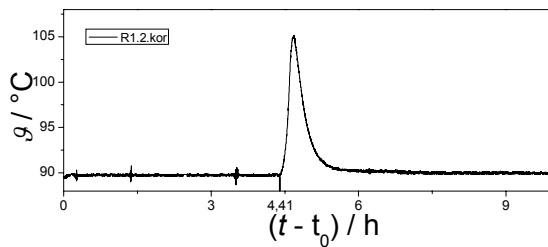
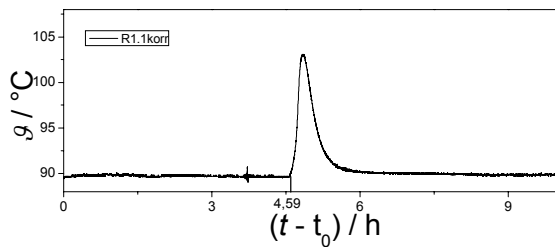




Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 6 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 90 °C

Isoliereinsatz: Messing (Cu Zn 39 Pb 3)- 4,75 mm

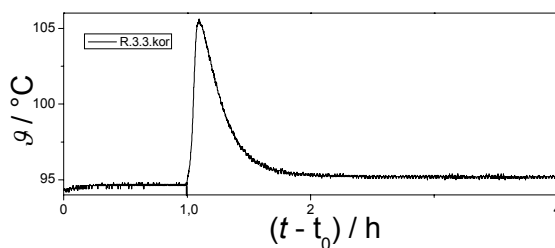
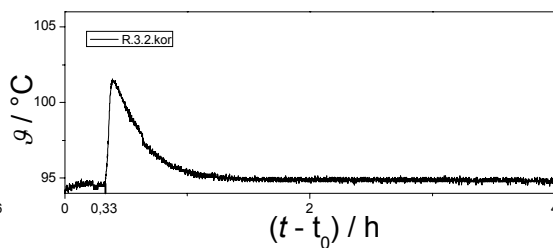
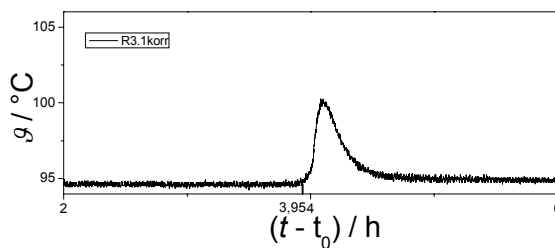
$$\bar{\vartheta} = 89,7^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 5,1h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 6 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 95 °C

Isoliereinsatz: Aluminium (Al Cu 4 Pb Mn) - 4,75 mm

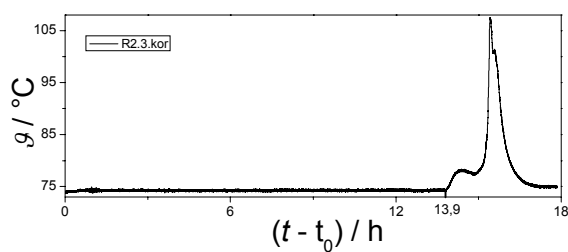
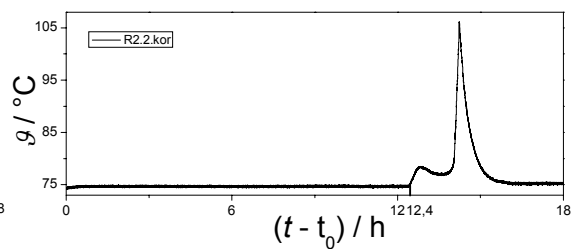
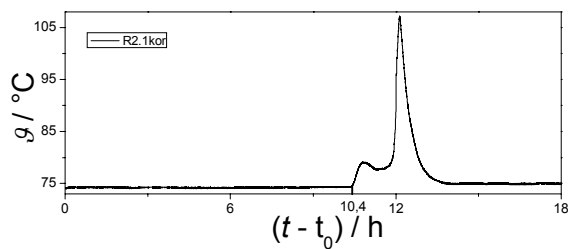
$$\bar{\vartheta} = 94,7^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 1,8h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 2 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 75 °C

Isolierereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

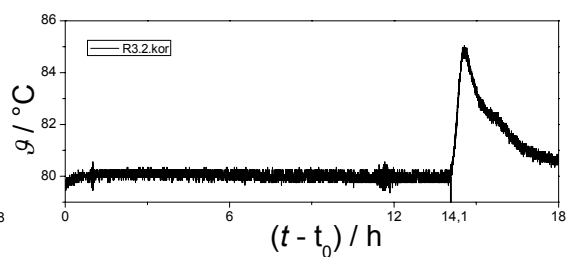
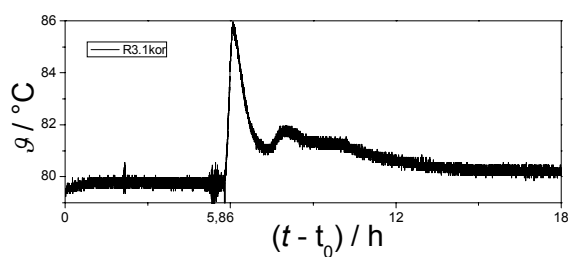
$$\bar{\vartheta} = 74,4^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 12,2\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 2 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isolierereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

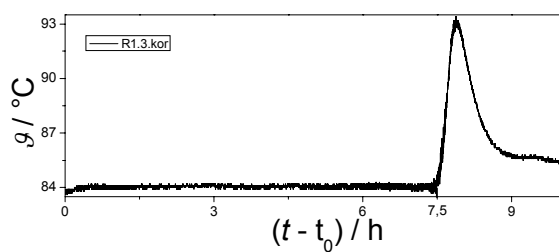
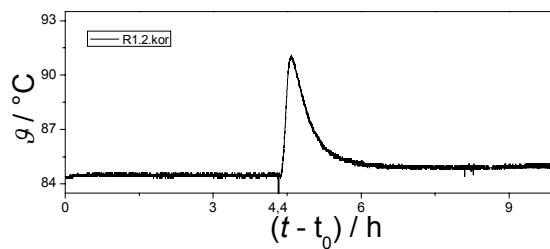
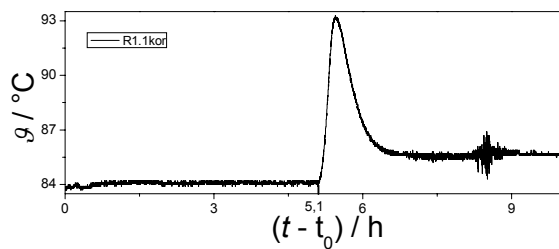
$$\bar{\vartheta} = 80,0^{\circ}\text{C} \pm 7,3^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 10\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 2 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 85 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

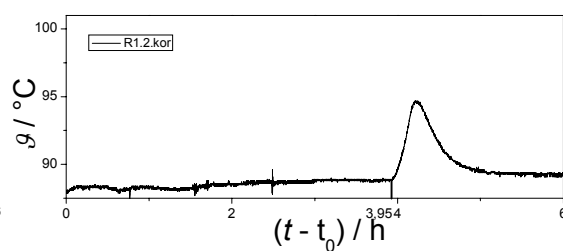
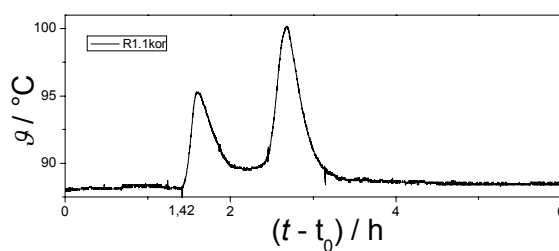
$$\bar{\vartheta} = 84,2^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 5,7h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ, 2 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 90 °C

Isoliereinsatz: Messing (Cu Zn 39 Pb 3) - 4,75 mm

$$\bar{\vartheta} = 88,4^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 2,7h$$



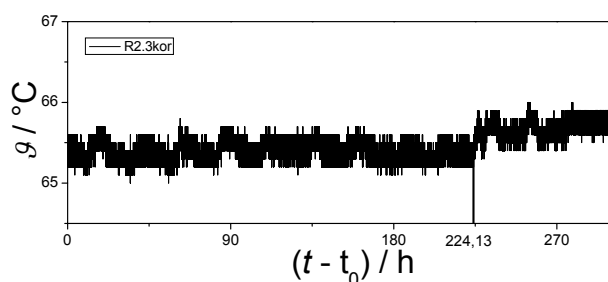
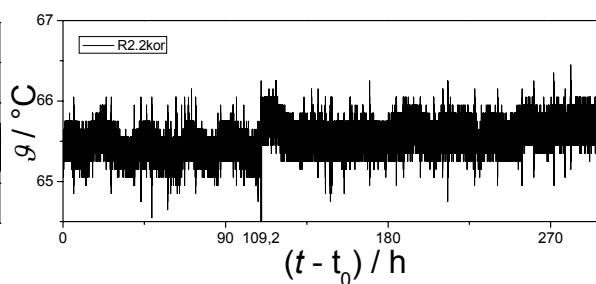
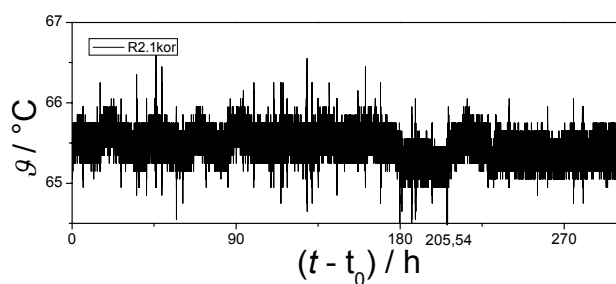
### 10.8.3. IP-Bestimmung von wässriger Acrylsäure im IPR

Die Messdaten in Abschnitt 10.8.3 wurden aus [Pfe-2009a] entnommen.

Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 5 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 65 °C

Isolierereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

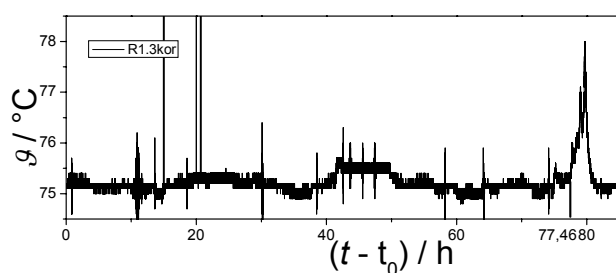
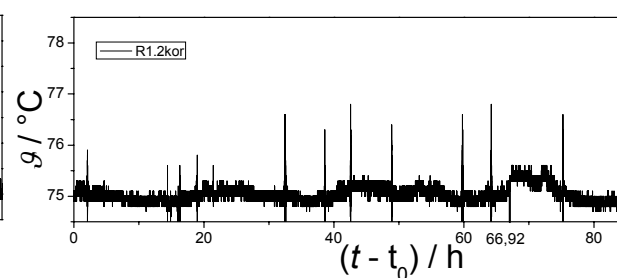
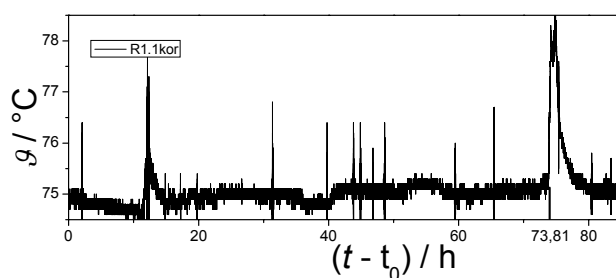
$$\bar{\vartheta} = 65,4^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 179,6h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 5 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 75 °C

Isolierereinsatz: PTFE - 4,25 mm

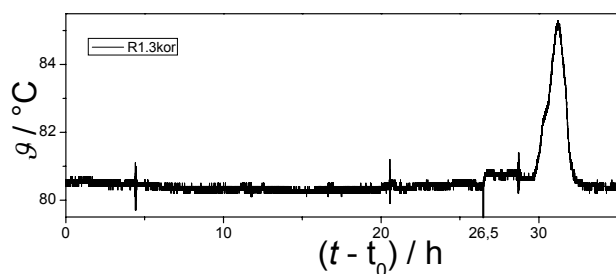
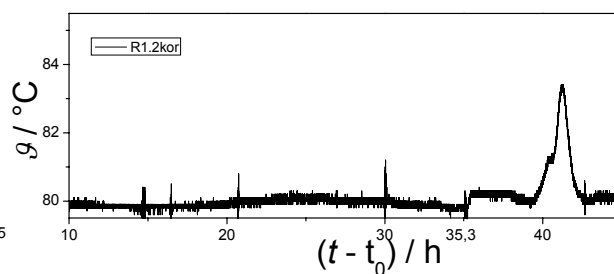
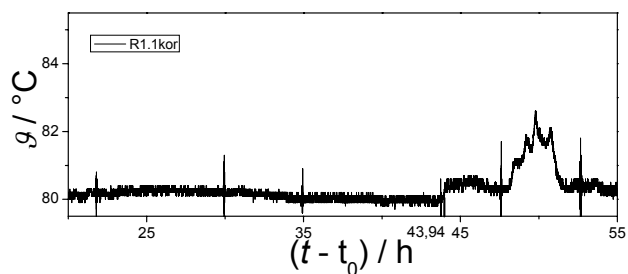
$$\bar{\vartheta} = 75,1^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 72,7h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 5 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

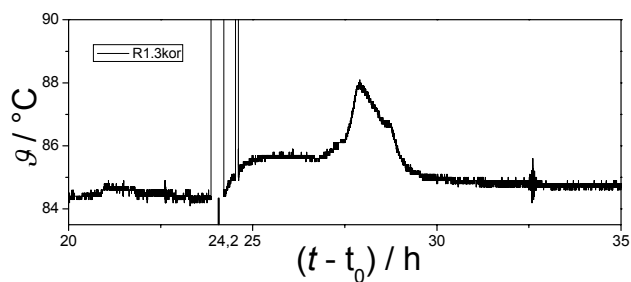
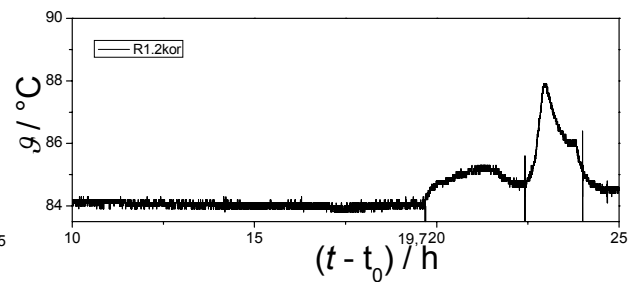
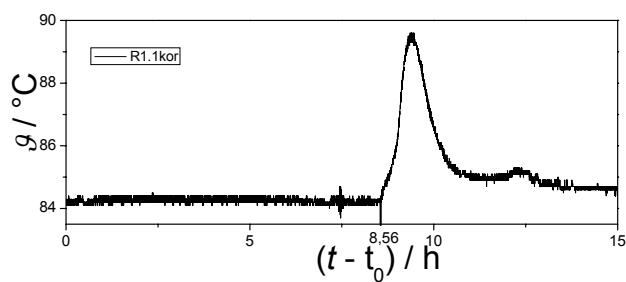
$$\bar{\vartheta} = 80,2^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 35,3h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 5 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 85 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

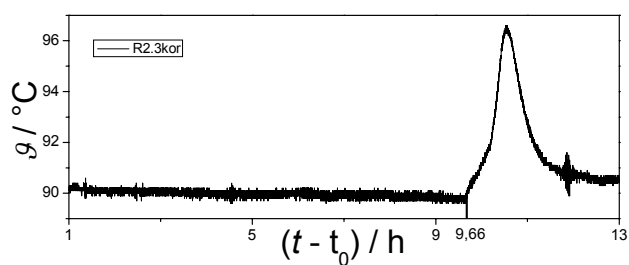
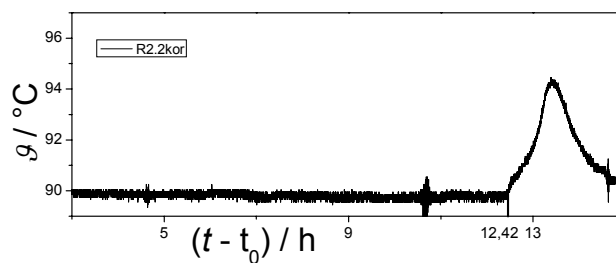
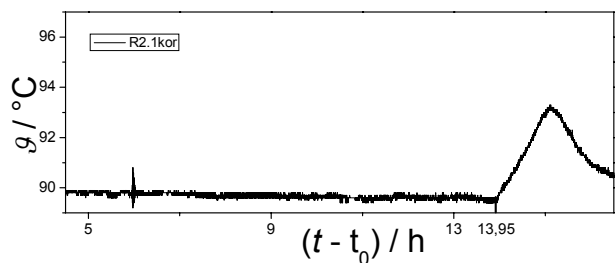
$$\bar{\vartheta} = 84,3^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 17h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 5 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 90 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

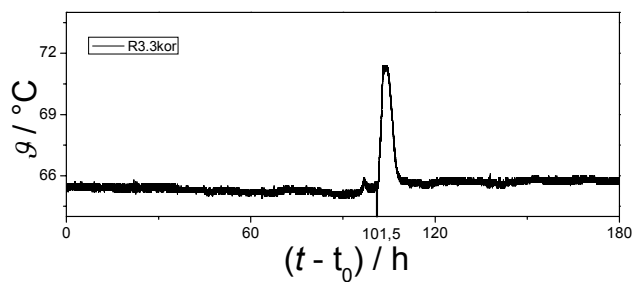
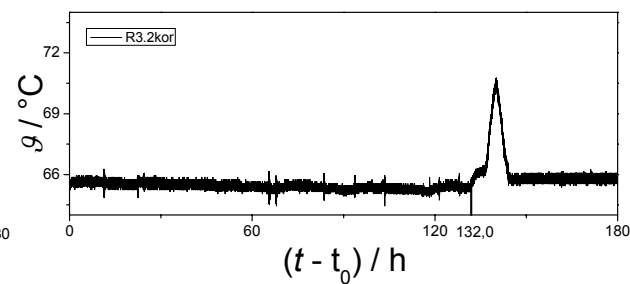
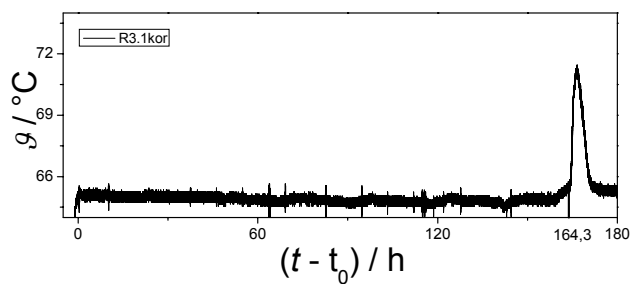
$$\bar{\vartheta} = 89,8^{\circ}\text{C} \pm 0,4^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 12,0\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 10 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 65 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

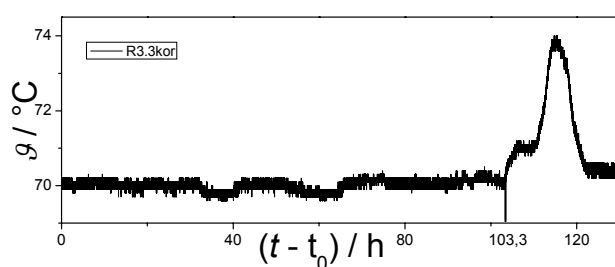
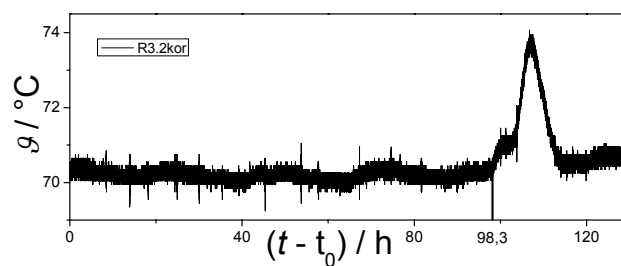
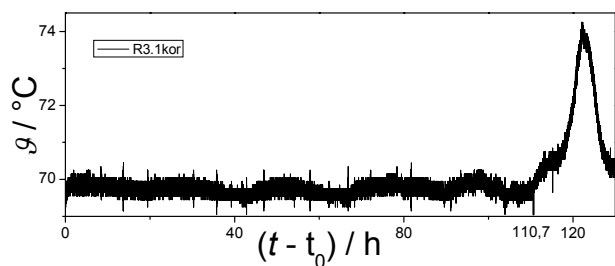
$$\bar{\vartheta} = 65,2^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 132,6\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 10 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 70 °C

Isolierereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

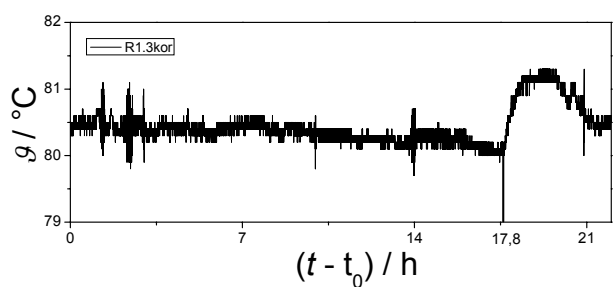
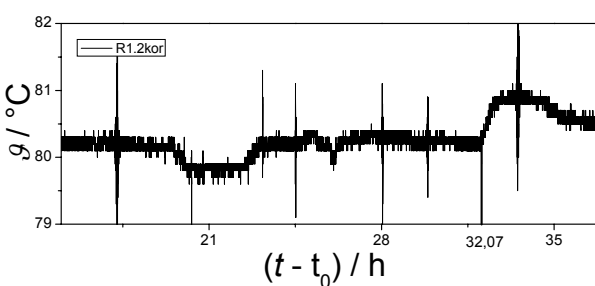
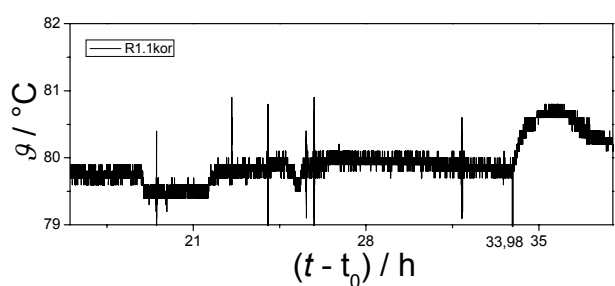
$$\bar{g} = 70,0^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 104,1h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 10 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

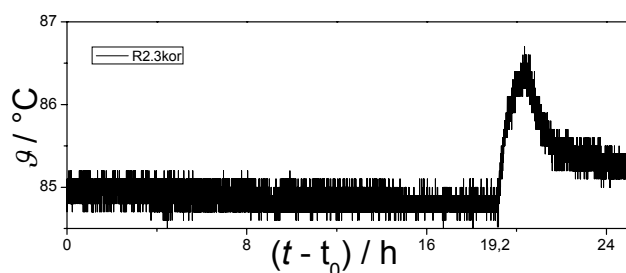
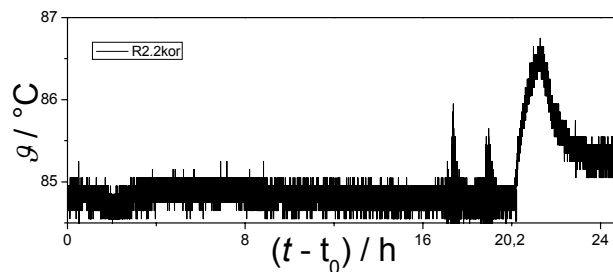
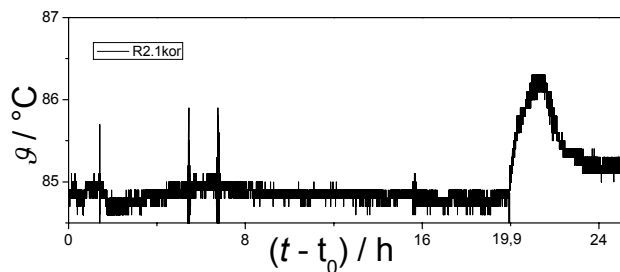
$$\bar{g} = 80,1^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 28h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 10 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 85 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 3,75 mm / Stahl (1.4301) – 1,0 mm

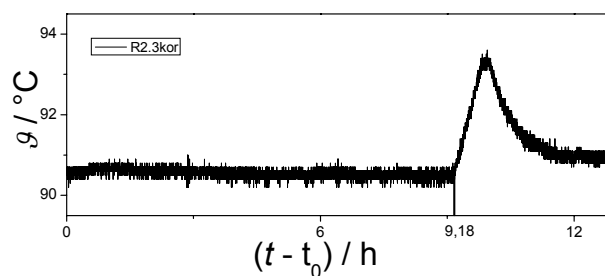
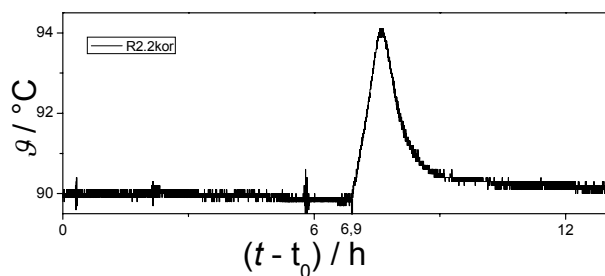
$$\bar{\vartheta} = 84,8^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 19,8\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 10 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 90°C

Isolierereinsatz: PTFE – 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

$$\bar{\vartheta} = 90,2^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 8,1\text{h}$$

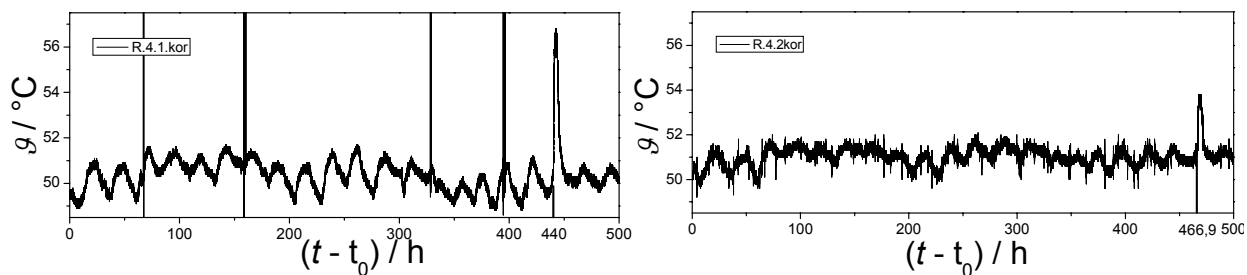




Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 20 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 50 °C

Isolierereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

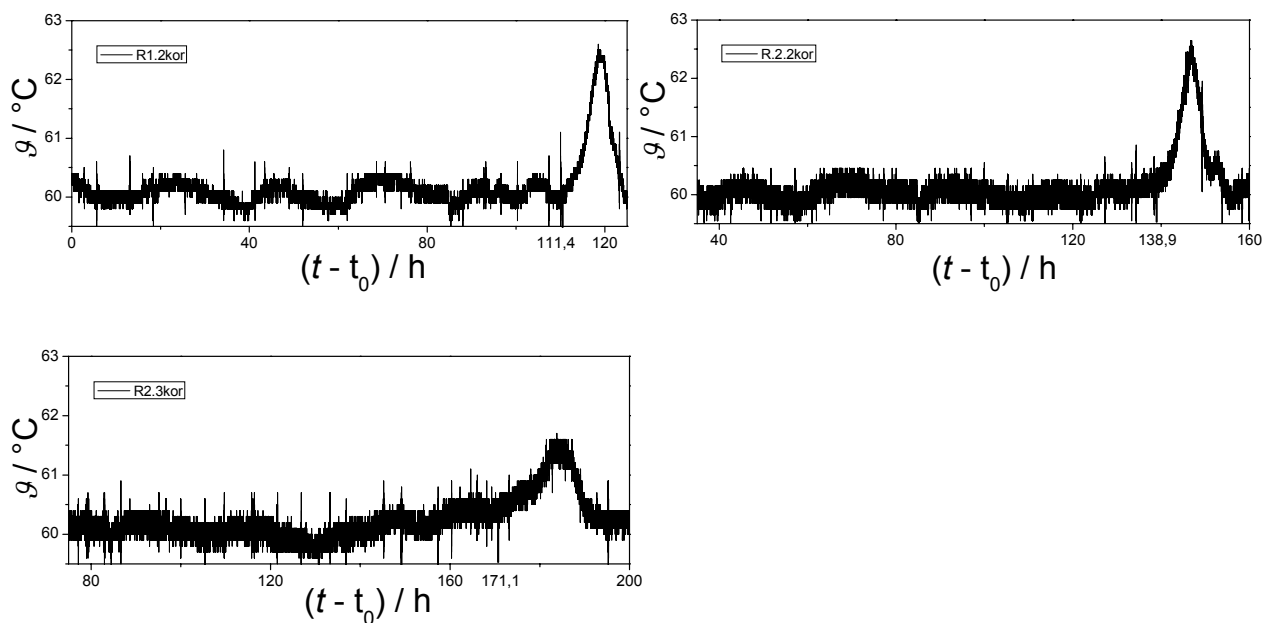
$$\bar{\vartheta} = 51,1^{\circ}\text{C} \pm 0,8^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 453,4h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 20 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 60 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 4,75 mm

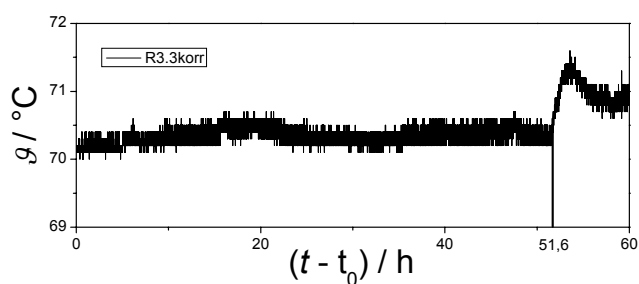
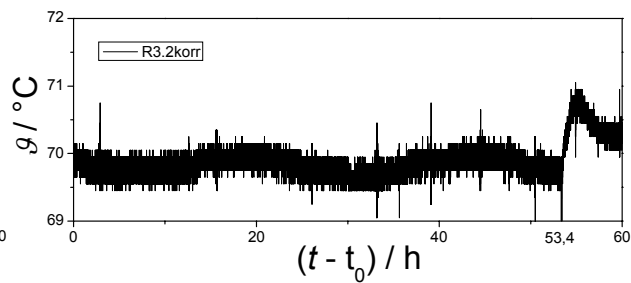
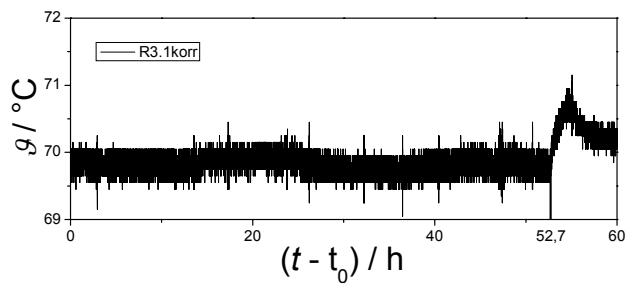
$$\bar{\vartheta} = 60,1^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 140,5h$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 20 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 70 °C

Isolierereinsatz: PTFE – 4,75 mm

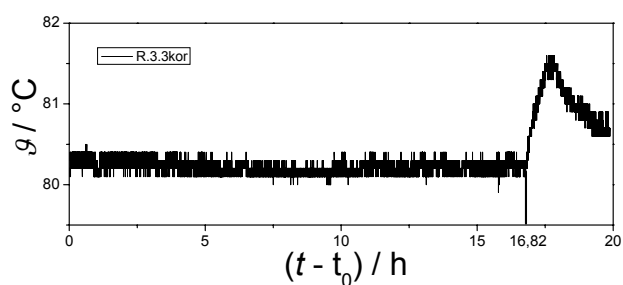
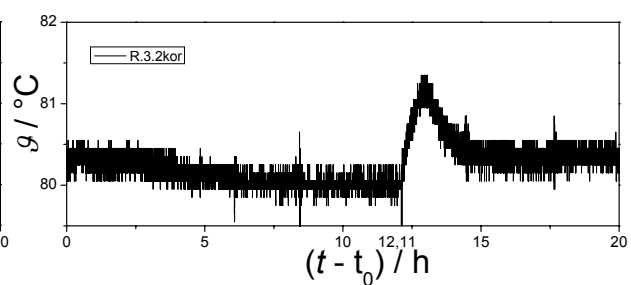
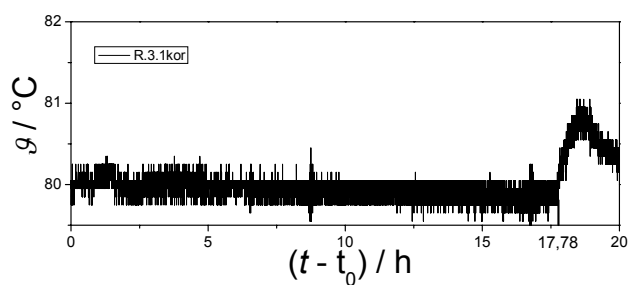
$$\bar{\vartheta} = 70,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 52,3\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 20 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 80 °C

Isolierereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

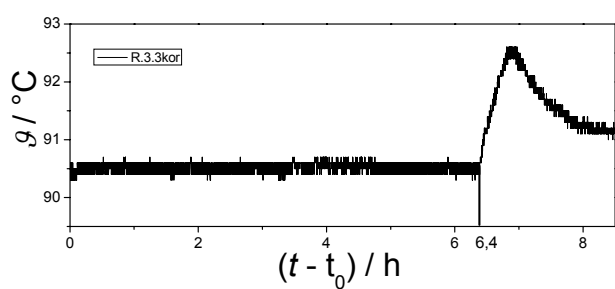
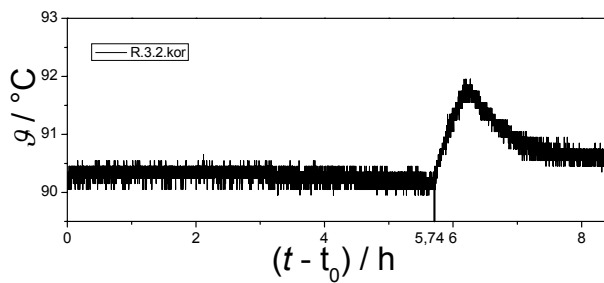
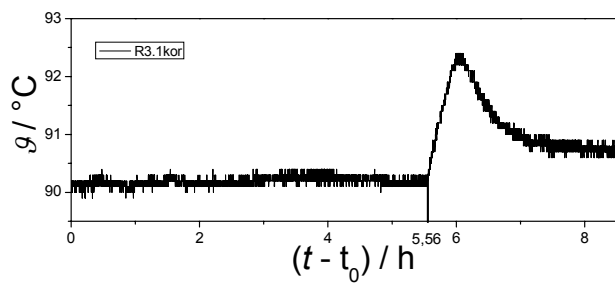
$$\bar{\vartheta} = 80,1^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \overline{IP} = 15,6\text{h}$$



Acrylsäure, 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ + 20 % (g g<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 21 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>, 90 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

$\bar{\vartheta} = 90,4^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$   $\overline{IP} = 5,9$

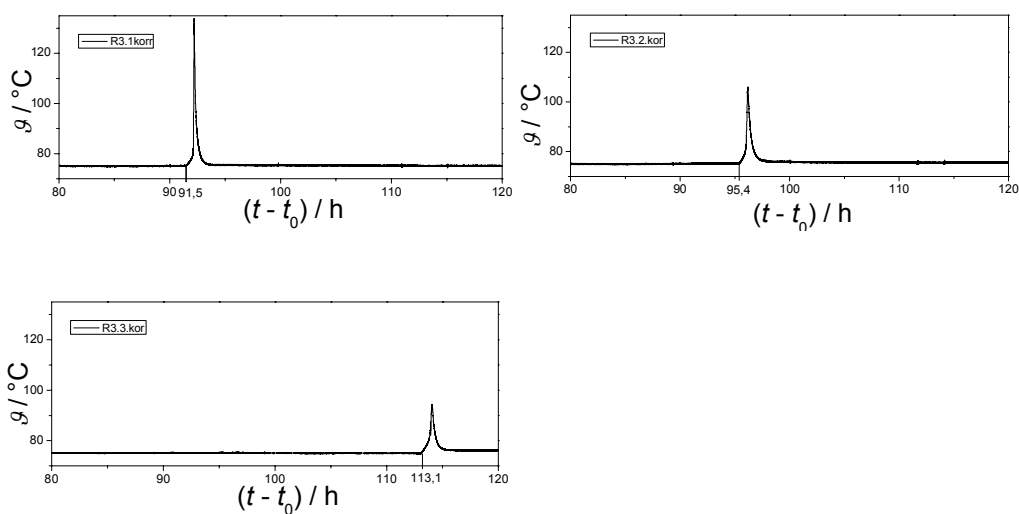


#### 10.8.4.IP-Bestimmung von Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischungen

Vergleichsmesswerte für reine Acrylsäure siehe Abschnitt 10.8.2. Messdaten aus 10.8.4 wurden aus [Pfe-2009c] entnommen.

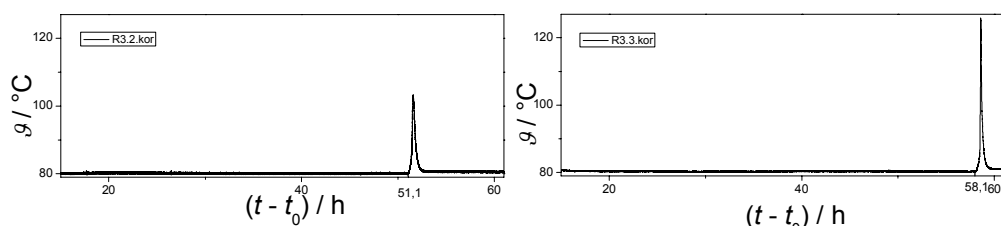
Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 21 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 75 °C  
Isoliereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

$$\bar{\vartheta} = 75,1^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C} \quad \bar{IP} = 100,0\text{h}$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 21 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 80 °C  
Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

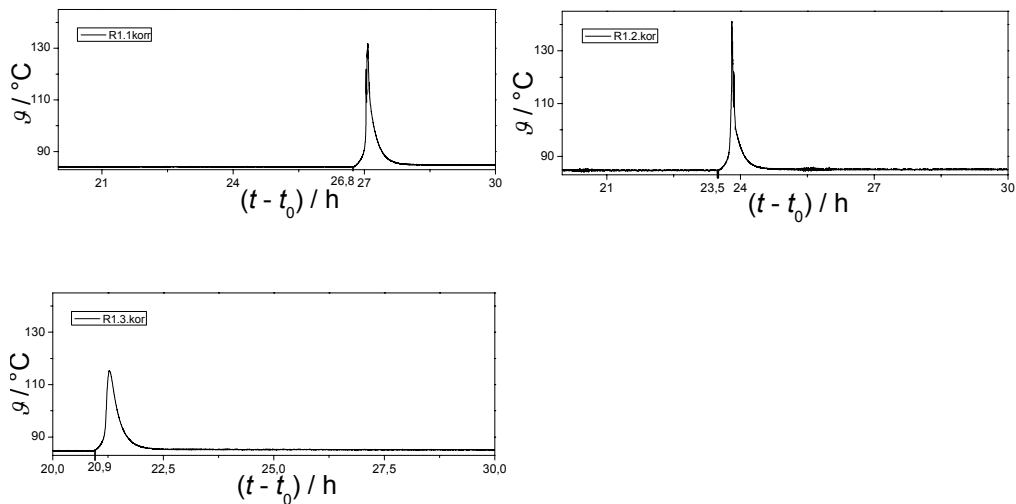
$$\bar{\vartheta} = 80,3^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C} \quad \bar{IP} = 54,6\text{h}$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 21 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 85 °C

Isolierereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

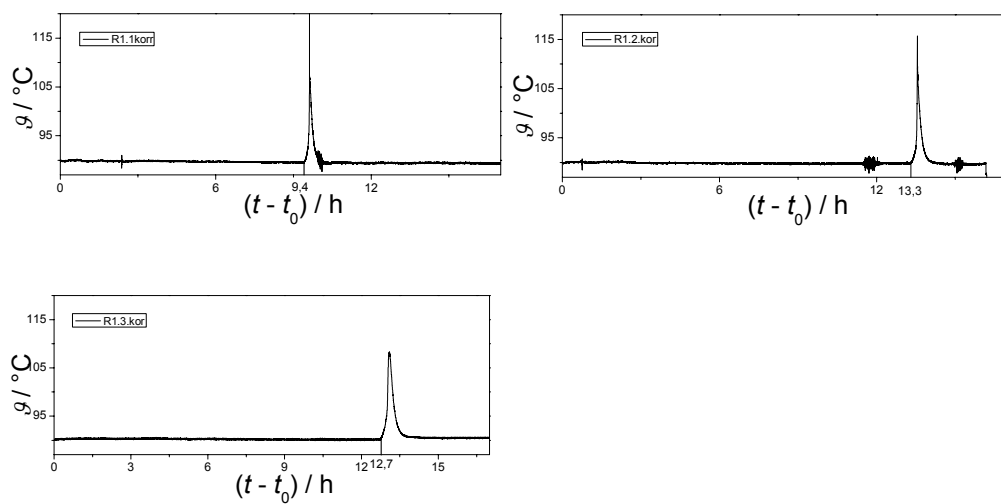
$$\bar{\vartheta} = 84,6^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C} \quad \bar{IP} = 23,7\text{h}$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 21 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 90 °C

Isolierereinsatz: Messing (Cu Zn 39 Pb 3) - 4,75 mm

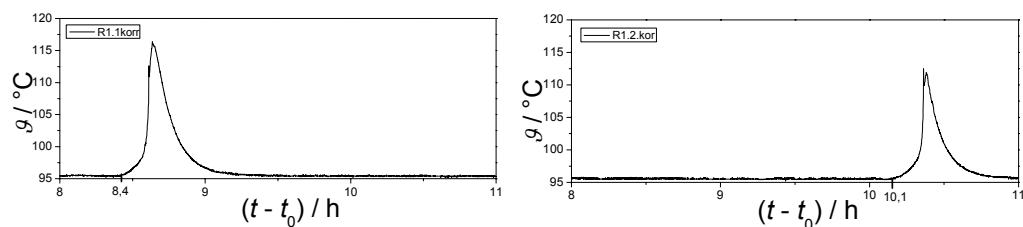
$$\bar{\vartheta} = 89,8^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C} \quad \bar{IP} = 11,8\text{h}$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 21 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 95 °C

Isolierereinsatz: Aluminium (Al Cu 4 Pb Mn) - 4,75 mm

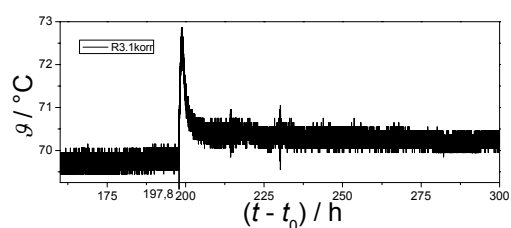
$$\bar{\vartheta} = 96,7^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 9,3h$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 11 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 70 °C

Isolierereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

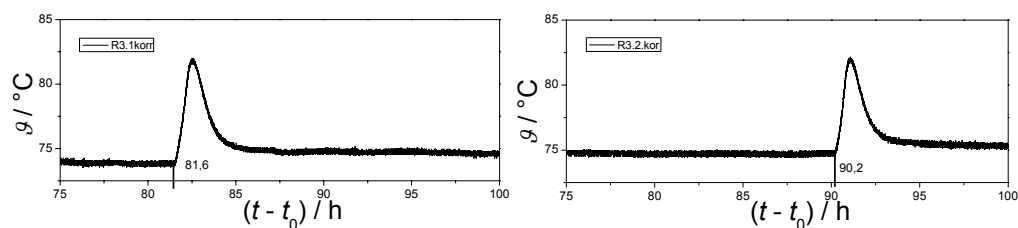
$$\bar{\vartheta} = 70,2^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 197,8h$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 11 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 75 °C

Isolierereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

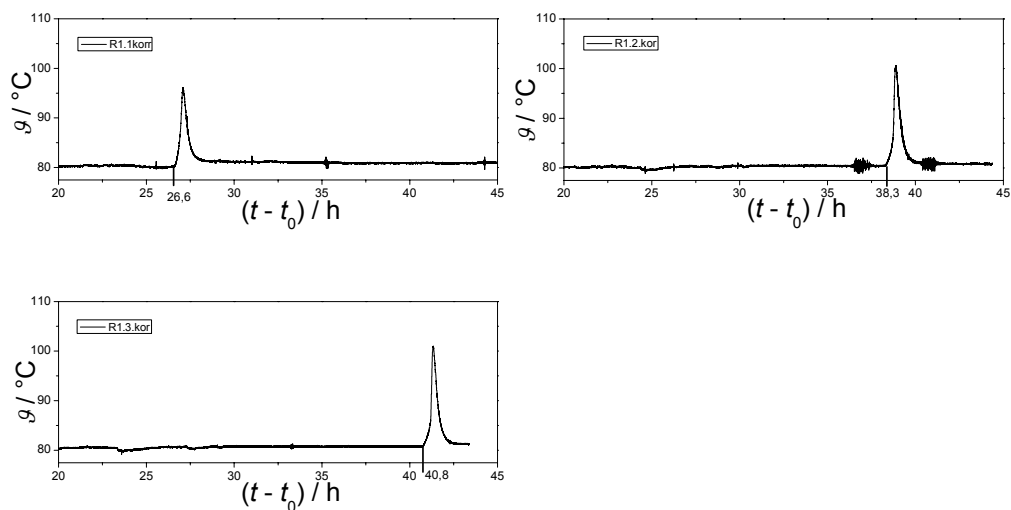
$$\bar{\vartheta} = 74,4^\circ\text{C} \pm 0,4^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 85,9h$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 11 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 80 °C

Isolierereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

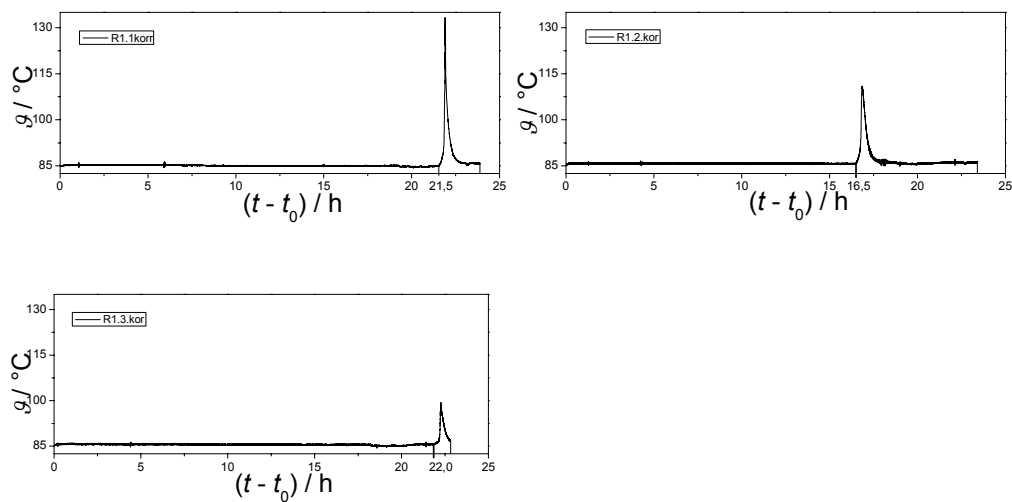
$$\bar{\vartheta} = 80,4^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 35,2\text{h}$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 11 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 85 °C

Isolierereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

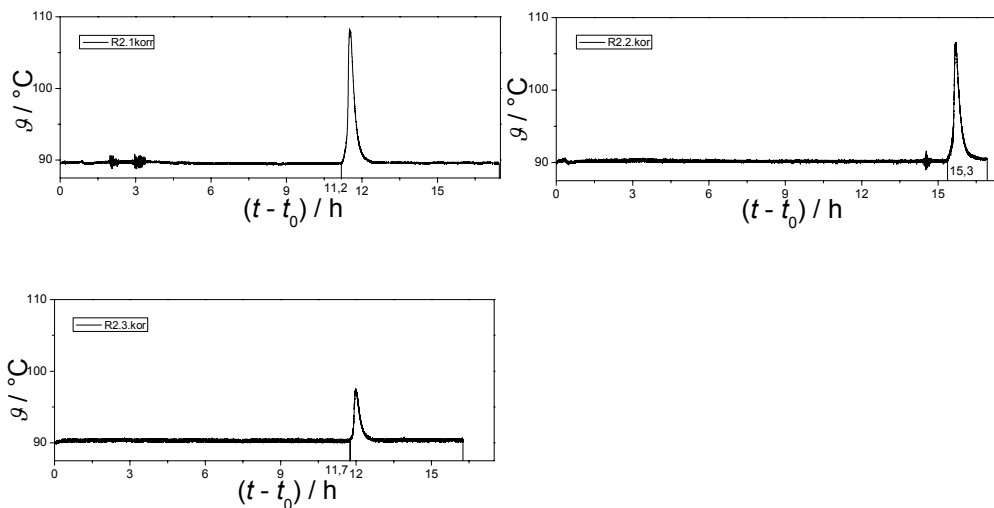
$$\bar{\vartheta} = 85,4^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 20,0\text{h}$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 11 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 90 °C

Isoliereinsatz: Messing (Cu Zn 39 Pb 3) - 4,75 mm

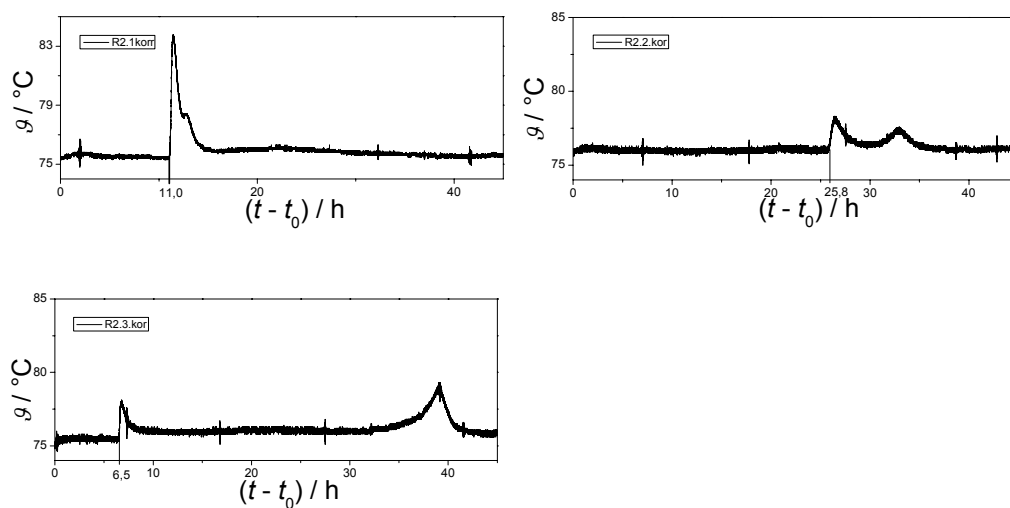
$$\bar{\vartheta} = 90,1^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 12,7\text{h}$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 2 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 75 °C

Isoliereinsatz: PTFE -3 mm / Luftspalt – 1,75 mm

$$\bar{\vartheta} = 74,4^\circ\text{C} \pm 0,4^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 14,4\text{h}$$

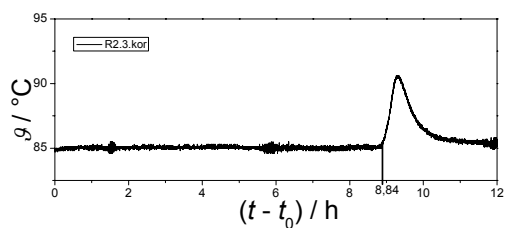
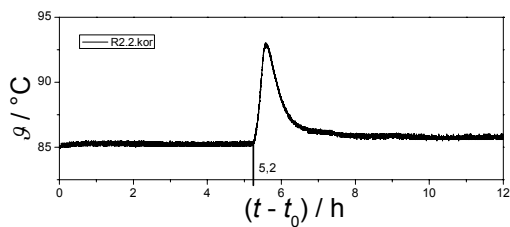
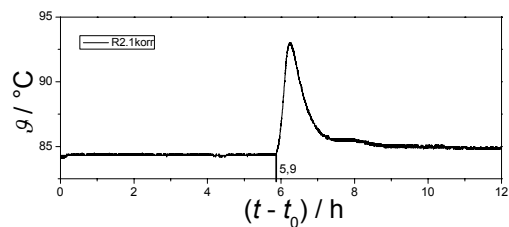




Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 2 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 85 °C

Isoliereinsatz: PTFE - 2,25 mm / Stahl (1.4301) – 2,5 mm

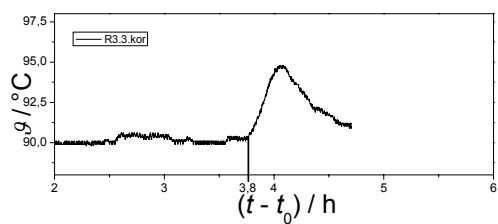
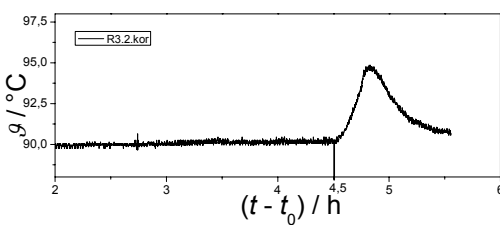
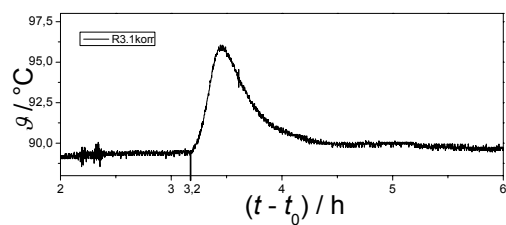
$$\bar{\vartheta} = 84,9^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 6,6h$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 11 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 90 °C

Isoliereinsatz: Messing (Cu Zn 39 Pb 3) - 4,75 mm

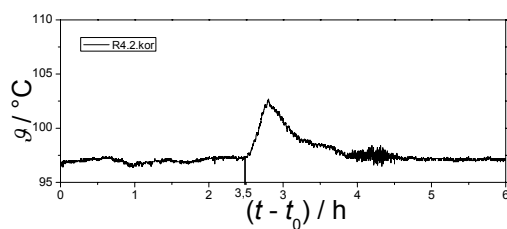
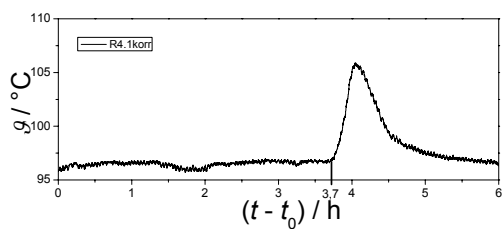
$$\bar{\vartheta} = 89,8^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 3,8h$$



Acrylsäure / Diacrylsäure-Mischung,  $w(\text{AA}) = 0,95$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, 2 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 95 °C

Isoliereinsatz: Aluminium (Al Cu 4 Pb Mn) - 4,75 mm

$$\bar{\vartheta} = 96,7^\circ\text{C} \pm 0,4^\circ\text{C} \quad \overline{IP} = 3,6h$$



### 10.8.5.IP-Bestimmung von Acrylsäure bei Luftüberlagerung

Tab. 10-3 Stabilität von Acrylsäure, 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	140,0	140,0	140,0	140,0	0
85	91,2	91,2	91,2	91,2	0
90	40,8	40,8	40,8	40,8	0
95	26,0	28,8	28,8	27,9	1,4
100	13,7	18,3	18,3	16,8	2,2
105	6,4	9,8	9,8	8,7	1,6
110	6,1	6,1	6,1	6,2	0,2

Tab. 10-4 Stabilität von Acrylsäure / Wasser,  $x(\text{AA}) = 0,8$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	123,5	123,65	123,5	123,5	0
85	57,0	57,0	57,0	57,0	0
90	33,0	33,0	33,0	33,0	0
95	19,3	19,3	23,4	20,6	2,0
100	13,7	13,7	13,7	13,7	0
105	2,8	2,8	4,6	3,4	0,8
110	0,8	2,8	2,8	2,2	0,9

Tab. 10-5 Stabilität von Acrylsäure / Wasser,  $x(\text{AA}) = 0,5$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
75	65,0	65,0	65,0	65,0	0
80	19,5	21,8	21,8	21,0	1,1
85	13,3	13,3	13,3	13,3	0
90	6,8	6,3	7,8	6,9	0,5
95	3,5	4,0	3,5	3,7	0,3
100	1,8	3,0	3,0	2,6	0,5

Tab. 10-6 Stabilität von Acrylsäure / Wasser,  $x(\text{AA}) = 0,2$ , 200 ppm (g g<sup>-1</sup>) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	IP 1 / h	IP 2 / h	IP 3 / h	Mittelwert / h	Standardabweichung / $\pm h$
65	28,5	28,5	28,5	28,5	0
70	8,8	8,8	14,3	10,5	2,6
75	6,6	6,6	6,6	6,6	0
80	2,8	3,7	3,7	3,4	0,4
85	1,3	1,3	1,6	1,4	0,1
90	1,1	1,1	1,1	1,1	0
95	0,7	0,8	0,8	0,8	0,1

Tab. 10-7 Stabilität von Acrylsäure ohne MeHQ, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	IP 1 / h	IP 2 / h	IP 3 / h	Mittelwert / h	Standardabweichung / $\pm h$
45	299,4	327,7	327,7	318,3	13,3
50	119,0	106,5	129,5	118,2	9,2
55	45,1	45,1	48,6	46,3	1,6
60	31,3	32,3	31,3	31,6	0,5
65	27,0	27,0	27,0	27,0	0
70	24,0	24,0	24,0	24,0	0
75	16,3	16,3	16,3	16,3	0
80	6,8	7,3	7,3	7,2	0,3
85	4,3	5,3	5,3	5,0	0,5

Tab. 10-8 Stabilität von Acrylsäure / Wasser,  $x(\text{AA}) = 0,8$ , ohne MeHQ, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	IP 1 / h	IP 2 / h	IP 3 / h	Mittelwert / h	Standardabweichung / $\pm h$
45	87,7	87,7	87,7	87,7	0
50	36,3	44,6	65,8	48,9	12,4
55	28,8	28,8	28,8	28,8	0
60	15,1	15,1	15,1	15,1	0
65	13,8	13,8	13,8	13,8	0
70	8,0	8,6	8,6	8,4	0,3
75	3,9	4,5	4,5	4,3	0,3
80	2,6	2,6	2,6	2,6	0

Tab. 10-9 Stabilität von Acrylsäure / Wasser,  $x(\text{AA}) = 0,5$ , ohne MeHQ, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
45	39,5	39,5	39,5	39,5	0
50	33,5	33,5	33,5	33,5	0
55	13,3	13,3	13,3	13,3	0
60	6,8	6,8	6,8	6,8	0
65	4,5	4,5	4,5	4,5	0
70	2,0	2,0	2,4	2,1	0,2
75	1,2	1,2	1,2	1,2	0
80	0,8	0,9	0,9	0,9	0,1

Tab. 10-10 Stabilität von Acrylsäure / Wasser,  $x(\text{AA}) = 0,2$ , ohne MeHQ, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
45	31,5	31,5	31,5	31,5	0
50	10,5	10,5	10,5	10,5	0
55	5,8	5,8	5,8	5,8	0
60	3,2	3,2	3,2	3,2	0
65	2,4	2,4	2,4	2,4	0
70	1,1	1,1	1,1	1,1	0

Tab. 10-11 Stabilität von Acrylsäure / Methanol,  $x(\text{AA}) = 0,8$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	123,5	123,5	123,5	123,5	0
85	109,0	109,0	109,0	109,0	0
90	65,0	66,0	71,0	67,5	0
95	25,6	31,9	31,9	29,8	2,8
100	22,5	22,5	22,5	22,5	0

Tab. 10-12 Stabilität von Acrylsäure / Methanol,  $x(\text{AA}) = 0,5$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	112,5	112,5	122,3	115,8	4,6
85	81,7	81,7	81,7	81,7	0
90	53,1	53,1	53,1	53,1	0
95	35,0	43,0	43,0	40,3	3,8
100	13,7	13,7	13,7	13,7	0

Tab. 10-13 Stabilität von Acrylsäure / *t*-Butanol,  $x(\text{AA}) = 0,8$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	161,7	161,7	123,5	148,9	18,0
85	65,2	96,7	96,7	86,2	14,8
90	40,3	52,5	54,0	48,9	6,2
95	18,5	22,0	24,0	21,5	2,3
100	12,5	12,5	12,5	12,5	0
105	4,0	4,0	4,6	4,2	0,3
110	1,8	1,8	2,3	2,0	0,2

Tab. 10-14 Stabilität von Acrylsäure / *t*-Butanol,  $x(\text{AA}) = 0,5$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	324,8	321,8	321,8	322,8	1,4
85	114,5	114,5	114,5	114,5	0
90	84,8	84,8	84,8	84,8	0
95	40,8	40,8	40,8	40,8	0
100	17,3	19,4	19,4	18,7	1,0
105	6,6	6,6	6,6	6,6	0
110	3,5	4,3	4,3	4,1	0,4

Tab. 10-15 Stabilität von Acrylsäure / Dioxan,  $x(\text{AA}) = 0,8$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	138,5	138,5	138,5	138,5	0
85	88,3	88,3	88,3	88,3	0
90	41,0	41,0	33,0	38,3	3,8
95	21,3	21,3	28,0	23,5	3,2
100	13,9	13,9	18,0	15,3	1,9
105	4,9	4,9	4,9	4,9	0
110	2,9	2,9	3,3	3,0	0,2

Tab. 10-16 Stabilität von Acrylsäure / Dioxan,  $x(\text{AA}) = 0,5$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	139,7	153,7	153,7	149,0	6,6
85	64,5	81,5	81,5	75,8	8,0
90	26,6	32,7	32,7	30,7	2,9
95	19,2	17,6	16,6	17,8	1,1
100	8,3	9,3	9,3	8,9	0,5

Tab. 10-17 Stabilität von Acrylsäure / Dioxan,  $x(\text{AA}) = 0,2$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	66,8	66,8	66,8	66,8	0
85	27,0	27,0	27,0	27,0	0
90	16,6	16,6	16,6	16,6	0
95	8,4	8,3	8,1	8,3	0,1

Tab. 10-18 Stabilität von Acrylsäure / Essigsäure,  $x(\text{AA}) = 0,8$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	83,4	83,4	83,4	83,4	0
85	44,6	44,6	44,6	44,6	0
90	21,3	21,3	21,3	21,3	0
95	15,5	15,5	15,5	15,5	0
100	10,8	10,8	10,8	10,8	0
105	9,3	9,3	9,3	9,3	0
110	4,0	4,0	3,8	3,9	0,1

Tab. 10-19 Stabilität von Acrylsäure / Essigsäure,  $x(\text{AA}) = 0,5$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	93,1	93,1	93,1	93,1	0
85	44,6	44,6	44,6	44,6	0
90	19,3	19,3	19,3	19,3	0
95	11,2	11,2	11,2	11,2	0
100	10,8	10,8	10,8	10,8	0
105	6,8	6,8	---	6,8	0
110	3,3	3,3	3,1	3,2	0,1

Tab. 10-20 Stabilität von Acrylsäure / Essigsäure,  $x(\text{AA}) = 0,2$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
80	115,0	135,6	148,7	133,1	13,9
85	65,9	88,3	88,3	80,9	10,6
90	43,8	43,8	43,8	43,8	0
95	16,0	16,0	24,0	18,7	3,8
100	10,8	10,8	12,5	11,4	0,8
105	4,9	5,6	5,6	5,4	0,3
110	2,9	3,8	3,	3,5	0,4



Tab. 10-21 Stabilität von Acrylsäure / Trifluoressigsäure,  $x(\text{AA}) = 0,8$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
75	71,3	71,3	71,3	71,3	0
80	17,3	19,3	21,3	19,3	1,6
85	7,5	8,2	8,7	8,1	0,5
90	4,8	5,0	5,1	4,9	0,2
95	3,1	3,1	3,1	3,1	0
100	2,0	2,0	2,0	2,0	0
105	1,2	1,2	1,2	1,2	0

Tab. 10-22 Stabilität von Acrylsäure / Trifluoressigsäure,  $x(\text{AA}) = 0,5$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$T / ^\circ\text{C}$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
75	90,2	90,2	98,8	93,1	4,8
80	28,8	28,8	28,8	28,8	0
85	13,8	13,8	15,6	14,4	0,8
90	8,3	9,3	9,8	9,1	0,6
95	4,0	4,3	4,6	4,3	0,3
100	3,1	3,1	3,1	3,1	0
105	1,7	1,7	1,7	1,7	0

Tab. 10-23 Stabilität von Acrylsäure / NaOH,  $w(\text{Lsm.}) = 0,2$ ,  $T = 80\ ^\circ\text{C}$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$x(\text{NaOH})$	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$IP\ 4 / \text{h}$	$\text{Mittelwert} / \text{h}$	$\text{Standardabweichung} / \pm \text{h}$
0	19,5	19,5	21,8	---	21,0	1,1
0,01	21,9	40,3	40,3	30,3	33,2	7,7
0,025	31,2	42,4	63,8	40,3	44,4	12,0
0,1	42,4	63,8	100,2	---	68,8	23,8

Tab. 10-24 Stabilität von Acrylsäure / NaOH,  $w(\text{Lsm.}) = 0,2$ ,  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 200 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ im AA-Anteil, bei Luftüberlagerung.

$x$ (NaOH)	$IP\ 1 / \text{h}$	$IP\ 2 / \text{h}$	$IP\ 3 / \text{h}$	$Mittelwert / \text{h}$	$Standardabweichung / \pm \text{h}$
0	6,8	6,3	7,5	6,9	0,5
0,01	10,0	10,8	11,4	10,8	0,6
0,025	10,8	11,8	11,8	11,5	0,5
0,05	11,1	12,7	15,1	12,9	1,6
0,1	12,7	12,7	15,1	13,5	1,1

## 10.8.6. Leitfähigkeitsmessungen

Die Mischungsdichten wurden mittels Linearkombination aus den Extremwerten für Säure und Lösemittel berechnet. Die Messwerte in Abschnitt 10.8.6 wurden aus [Kan-2010] entnommen.

Tab. 10-25 Leitfähigkeit von Acrylsäure / Wasser als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Acrylsäure und der Temperatur.

Größe	Einheit	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O	AA : H <sub>2</sub> O
$x_{AA}$	mol mol <sup>-1</sup>	0,000	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,750	0,800	0,850	0,900	0,950	1,000	
$x_{H_2O}$	mol mol <sup>-1</sup>	1,000	0,990	0,975	0,950	0,925	0,900	0,800	0,700	0,600	0,500	0,400	0,300	0,250	0,200	0,150	0,100	0,050	0,000	
$w_{AA}$	g g <sup>-1</sup>	0,000	0,039	0,093	0,174	0,245	0,308	0,500	0,632	0,727	0,800	0,857	0,903	0,923	0,941	0,958	0,973	0,987	1,000	
$w_{H_2O}$	g g <sup>-1</sup>	1,000	0,961	0,907	0,826	0,755	0,692	0,500	0,368	0,273	0,200	0,143	0,097	0,077	0,059	0,042	0,027	0,013	0,000	
$m_{AA}$	g	0,000	1,940	4,650	8,695	12,240	15,382	24,997	31,576	36,361	39,998	42,855	45,160	46,153	47,058	47,887	48,648	49,350	50,000	
$m_{H_2O}$	g	50,000	48,060	45,350	41,305	37,760	34,618	25,003	18,424	13,639	10,002	7,145	4,840	3,847	2,942	2,113	1,352	0,650	0,000	
$\rho_{Lösung}$	g L <sup>-1</sup>	997,400	999,441	1002,292	1006,547	1010,276	1013,582	1023,696	1030,618	1035,652	1039,478	1042,484	1044,908	1045,953	1046,905	1047,777	1048,578	1049,317	1050,000	
$n_{AA}$	mol	0,000	0,027	0,065	0,121	0,170	0,213	0,347	0,438	0,505	0,555	0,595	0,627	0,640	0,653	0,665	0,675	0,685	0,694	
$c_{AA}$	mol L <sup>-1</sup>	0,000	0,538	1,294	2,429	3,432	4,327	7,102	9,032	10,452	11,539	12,400	13,097	13,398	13,673	13,926	14,158	14,373	14,571	
$a$	-	0,000	0,010	0,006	0,005	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	
$\Lambda_m^+$ (25°C)	mS m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	-	34,250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<b>AA : H<sub>2</sub>O</b>																				
$T / ^\circ C$																				
80	0,05796	2,76383	3,61525	3,70826	3,33567	2,86257	1,32061	0,50951	0,18761	0,06856	0,01985	0,00583	0,00303	0,00222	0,00104	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	
75	0,05606	2,71914	3,54736	3,63869	3,25653	2,80072	1,29788	0,49548	0,18070	0,06593	0,01895	0,00556	0,00285	0,00204	0,00104	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	
70	0,05724	2,66695	3,47690	3,55951	3,18166	2,73482	1,25966	0,47651	0,17288	0,06321	0,01795	0,00538	0,00276	0,00195	0,00104	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	
65	0,05606	2,60547	3,39821	3,47425	3,09581	2,65664	1,21890	0,45728	0,16553	0,06086	0,01714	0,00511	0,00258	0,00185	0,00095	0,00077	0,00077	0,00077	0,00077	
60	0,06004	2,54094	3,30557	3,37531	3,00311	2,56083	1,17109	0,43284	0,15772	0,05787	0,01623	0,00493	0,00249	0,00185	0,00095	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	
55	0,05407	2,46462	3,20451	3,26744	2,89822	2,45882	1,10528	0,41070	0,14909	0,05479	0,01533	0,00466	0,00240	0,00176	0,00095	0,00077	0,00086	0,00077	0,00086	
50	0,05379	2,37929	3,09235	3,14303	2,78087	2,35030	1,04616	0,38895	0,14010	0,05162	0,01443	0,00439	0,00231	0,00176	0,00095	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	
45	0,05262	2,28939	2,97294	3,01177	2,66168	2,24640	0,98979	0,36748	0,13184	0,04809	0,01352	0,00412	0,00222	0,00167	0,00095	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	
40	0,05280	2,18892	2,83806	2,86690	2,53008	2,12925	0,93103	0,34601	0,12295	0,04474	0,01253	0,00384	0,00204	0,00158	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00086	
35	0,05407	2,08338	2,69672	2,71863	2,38984	2,00674	0,87017	0,32219	0,11433	0,04130	0,01171	0,00357	0,00195	0,00140	0,00095	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	
30	0,04990	1,97090	2,54707	2,55994	2,23167	1,88173	0,80688	0,29793	0,10545	0,03795	0,01072	0,00339	0,00195	0,00140	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00077	
25	0,04637	1,85316	2,35057	2,39230	2,02636	1,75025	0,74427	0,27350	0,09665	0,03460	0,00990	0,00303	0,00176	0,00131	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00077	
<b>AA : H<sub>2</sub>O</b>																				
$T / ^\circ C$																				
80	0,00011	0,51359	0,27948	0,15266	0,09719	0,06615	0,01859	0,00564	0,00179	0,00059	0,00016	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
75	0,00010	0,50529	0,27424	0,14980	0,09489	0,06473	0,01827	0,00549	0,00173	0,00057	0,00015	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
70	0,00010	0,49559	0,26879	0,14654	0,09270	0,06320	0,01774	0,00528	0,00165	0,00055	0,00014	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
65	0,00010	0,48416	0,26270	0,14303	0,09020	0,06140	0,01716	0,00506	0,00158	0,00053	0,00014	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
60	0,00011	0,47217	0,25554	0,13895	0,08750	0,05918	0,01649	0,00479	0,00151	0,00050	0,00013	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
55	0,00010	0,45799	0,24773	0,13451	0,08445	0,05682	0,01556	0,00455	0,00143	0,00047	0,00012	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
50	0,00010	0,44213	0,23906	0,12939	0,08103	0,05432	0,01473	0,00431	0,00134	0,00045	0,00012	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
45	0,00010	0,42543	0,22983	0,12399	0,07755	0,05191	0,01394	0,00407	0,00126	0,00042	0,00011	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
40	0,00010	0,40676	0,21940	0,11802	0,07372	0,04921	0,01311	0,00383	0,00118	0,00039	0,00010	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
35	0,00010	0,38714	0,20847	0,11192	0,06963	0,04638	0,01225	0,00357	0,00109	0,00036	0,00009	0,00003	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
30	0,00009	0,36624	0,19891	0,10539	0,06502	0,04349	0,01136	0,00330	0,00101	0,00033	0,00009	0,00003	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	
25	0,00008	0,34436	0,18171	0,09849	0,05904	0,04045	0,01048	0,00303	0,00092	0,00030	0,00008	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	

Tab. 10-26 Leitfähigkeit von Acrylsäure / Dioxan als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Acrylsäure und der Temperatur.

Größe	Einheit	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO	AA : DO
$x_{AA}$	mol mol <sup>-1</sup>	0,000	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,750	0,800	0,850	0,900	0,950	1,000					
$x_{DO}$	mol mol <sup>-1</sup>	1,000	0,900	0,800	0,700	0,600	0,500	0,400	0,300	0,250	0,200	0,150	0,100	0,050	0,000					
$w_{AA}$	g g <sup>-1</sup>	0,000	0,083	0,170	0,260	0,353	0,450	0,551	0,656	0,710	0,766	0,823	0,880	0,940	1,000					
$w_{DO}$	g g <sup>-1</sup>	1,000	0,917	0,830	0,740	0,647	0,550	0,449	0,344	0,290	0,234	0,177	0,120	0,060	0,000					
$m_{AA}$	g	0,000	4,165	8,488	12,977	17,642	22,495	27,546	32,808	35,522	38,294	41,126	44,020	46,977	50,000					
$m_{DO}$	g	50,000	45,835	41,512	37,023	32,358	27,505	22,454	17,192	14,478	11,706	8,874	5,980	3,023	0,000					
$\rho_{Lösung}$	g L <sup>-1</sup>	1030,000	1031,666	1033,395	1035,191	1037,057	1038,998	1041,018	1043,123	1044,209	1045,318	1046,450	1047,608	1048,791	1050,000					
$n_{AA}$	mol	0,000	0,058	0,118	0,180	0,245	0,312	0,382	0,455	0,493	0,531	0,571	0,611	0,652	0,694					
$c_{AA}$	mol L <sup>-1</sup>	0,000	1,193	2,434	3,728	5,078	6,487	7,959	9,498	10,295	11,110	11,945	12,799	13,674	14,571					
$a$	-	0,000	0,007	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002					
$\Lambda_m^+$ (25°C)	mS m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	-	0,011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
AA : DO	T / °C	K	mS cm <sup>-1</sup>																	
	80	0,00077	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00077	0,00077
	75	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	70	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	65	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	60	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	55	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	50	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	45	0,00086	0,00086	0,00077	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00077
	40	0,00086	0,00086	0,00077	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	35	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	30	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086
	25	0,00077	0,00086	0,00086	0,00077	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086	0,00077
AA : DO	T / °C	$\Lambda_m$	mS m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>																	
	80	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	75	0,00000	0,00007	0,00003	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	70	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	65	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00000
	60	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00000
	55	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	50	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	45	0,00000	0,00007	0,00003	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	40	0,00000	0,00007	0,00003	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	35	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	30	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
	25	0,00000	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001

Tab. 10-27 Leitfähigkeit von Methacrylsäure / Wasser als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Methacrylsäure und der Temperatur.

Größe	Einheit	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O	MAA : H <sub>2</sub> O
$X_{\text{MAA}}$	mol mol <sup>-1</sup>	0,000	0,005	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,750	0,800	0,850	0,900	0,950
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	mol mol <sup>-1</sup>	1,000	0,995	0,990	0,975	0,950	0,925	0,900	0,800	0,700	0,600	0,500	0,400	0,300	0,250	0,200	0,150	0,100	0,050
$W_{\text{MAA}}$	g g <sup>-1</sup>	0,000	0,023	0,046	0,109	0,201	0,279	0,347	0,544	0,672	0,761	0,827	0,878	0,918	0,935	0,950	0,964	0,977	0,989
$W_{\text{H}_2\text{O}}$	g g <sup>-1</sup>	1,000	0,977	0,954	0,891	0,799	0,721	0,653	0,456	0,328	0,239	0,173	0,122	0,082	0,065	0,050	0,036	0,023	0,011
$m_{\text{MAA}}$	g	0,000	1,170	2,300	5,455	10,045	13,960	17,338	27,214	33,593	38,053	41,346	43,877	45,884	46,739	47,514	48,219	48,864	49,455
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	g	50,000	48,830	47,700	44,545	39,955	36,040	32,662	22,786	16,407	11,947	8,654	6,123	4,116	3,261	2,486	1,781	1,136	0,545
$\rho_{\text{Lösung}}$	g L <sup>-1</sup>	997,400	997,929	998,440	999,866	1001,940	1003,710	1005,237	1009,701	1012,584	1014,600	1016,088	1017,232	1018,140	1018,526	1018,876	1019,195	1019,486	1019,754
$n_{\text{MAA}}$	mol	0,000	0,014	0,027	0,063	0,117	0,162	0,201	0,316	0,390	0,442	0,480	0,510	0,533	0,543	0,552	0,560	0,568	0,574
$C_{\text{MAA}}$	mol L <sup>-1</sup>	0,000	0,271	0,533	1,267	2,338	3,255	4,049	6,384	7,902	8,969	9,760	10,369	10,853	11,059	11,246	11,417	11,573	11,716
$\alpha$	-	0,000	0,009	0,006	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$\Lambda_m^*$ (25°C)	mS m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	-	40,722	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>MAA : H<sub>2</sub>O</b>																			
<b>T / °C</b>	<b>K / mS cm<sup>-1</sup></b>																		
80	0,05796	1,50358	1,92246	2,22725	1,89837	1,49445	1,18051	0,34967	0,09829	0,02385	0,00674	0,00231	0,00113	0,00095	0,00086	0,00077	0,00086	0,00077	0,00077
75	0,05606	1,47780	1,88194	2,19230	1,84468	1,44780	1,14350	0,33798	0,09312	0,02257	0,00638	0,00222	0,00113	0,00095	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077
70	0,05724	1,44592	1,84103	2,14689	1,78852	1,40120	1,10991	0,32630	0,08922	0,02148	0,00601	0,00213	0,00113	0,00095	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077
65	0,05606	1,41179	1,79401	2,08605	1,73116	1,35579	1,07198	0,31362	0,08496	0,02094	0,00574	0,00213	0,00104	0,00095	0,00077	0,00077	0,00086	0,00086	0,00086
60	0,06004	1,37269	1,74497	2,01531	1,66870	1,30217	1,03080	0,29993	0,08052	0,02031	0,00556	0,00204	0,00104	0,00095	0,00077	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077
55	0,05407	1,33011	1,68740	1,93855	1,60088	1,24705	0,98145	0,28664	0,07635	0,01913	0,00529	0,00195	0,00104	0,00095	0,00077	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077
50	0,05379	1,28234	1,62375	1,86070	1,53087	1,18725	0,92707	0,27023	0,07191	0,01795	0,00493	0,00185	0,00104	0,00095	0,00086	0,00077	0,00086	0,00077	0,00077
45	0,05262	1,22853	1,55732	1,77249	1,45554	1,12584	0,87351	0,25384	0,06792	0,01651	0,00466	0,00176	0,00104	0,00095	0,00077	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077
40	0,05280	1,17342	1,48544	1,67789	1,37664	1,06326	0,81827	0,23635	0,06339	0,01560	0,00439	0,00176	0,00104	0,00086	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077	0,00077
35	0,05407	1,11496	1,40977	1,58382	1,29499	0,99628	0,76320	0,22025	0,05905	0,01443	0,00412	0,00176	0,00104	0,00095	0,00077	0,00086	0,00086	0,00077	0,00077
30	0,04990	1,05263	1,32901	1,48785	1,21077	0,92910	0,70822	0,20314	0,05452	0,01334	0,00384	0,00167	0,00104	0,00095	0,00086	0,00077	0,00086	0,00077	0,00077
25	0,04637	0,98756	1,24571	1,38076	1,12352	0,86079	0,65052	0,18743	0,05008	0,01225	0,00357	0,00167	0,00104	0,00086	0,00068	0,00077	0,00077	0,00077	0,00086
<b>MAA : H<sub>2</sub>O</b>																			
<b>T / °C</b>	<b><math>\Lambda_m</math> / mS m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup></b>																		
80	0,00011	0,55433	0,36036	0,17577	0,08119	0,04591	0,02916	0,00548	0,00124	0,00026	0,00007	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
75	0,00010	0,54482	0,35276	0,17302	0,07890	0,04448	0,02824	0,00529	0,00118	0,00025	0,00007	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
70	0,00010	0,53307	0,34509	0,16943	0,07649	0,04305	0,02741	0,00511	0,00113	0,00024	0,00006	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
65	0,00010	0,52048	0,33628	0,16463	0,07404	0,04165	0,02648	0,00491	0,00108	0,00023	0,00006	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
60	0,00011	0,50607	0,32709	0,15905	0,07137	0,04000	0,02546	0,00470	0,00102	0,00023	0,00006	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
55	0,00010	0,49037	0,31629	0,15299	0,06847	0,03831	0,02424	0,00449	0,00097	0,00021	0,00005	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
50	0,00010	0,47276	0,30436	0,14685	0,06547	0,03647	0,02290	0,00423	0,00091	0,00020	0,00005	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
45	0,00010	0,45292	0,29191	0,13988	0,06225	0,03459	0,02157	0,00398	0,00086	0,00018	0,00005	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
40	0,00010	0,43261	0,27844	0,13242	0,05888	0,03266	0,02021	0,00370	0,00080	0,00017	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
35	0,00010	0,41105	0,26425	0,12499	0,05539	0,03061	0,01885	0,00345	0,00075	0,00016	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
30	0,00009	0,38807	0,24912	0,11742	0,05178	0,02854	0,01749	0,00318	0,00069	0,00015	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
25	0,00008	0,36408	0,23350	0,10897	0,04805	0,02644	0,01607	0,00294	0,00063	0,00014	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001

Tab. 10-28 Leitfähigkeit von Essigsäure / Wasser als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Essigsäure und der Temperatur.

Größe	Einheit	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O	HAc : H <sub>2</sub> O
$X_{\text{HAc}}$	mol mol <sup>-1</sup>	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,750	0,800	0,850	0,900	0,950	1,000
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	mol mol <sup>-1</sup>	1,000	0,975	0,950	0,925	0,900	0,800	0,700	0,600	0,500	0,400	0,300	0,250	0,200	0,150	0,100	0,050	0,000
$W_{\text{HAc}}$	g g <sup>-1</sup>	0,000	0,079	0,149	0,213	0,270	0,454	0,588	0,690	0,769	0,833	0,886	0,909	0,930	0,950	0,968	0,984	1,000
$W_{\text{H}_2\text{O}}$	g g <sup>-1</sup>	1,000	0,921	0,851	0,787	0,730	0,546	0,412	0,310	0,231	0,167	0,114	0,091	0,070	0,050	0,032	0,016	0,000
$m_{\text{HAc}}$	g	0,000	3,935	7,460	10,635	13,511	22,724	29,408	34,480	38,459	41,665	44,302	45,453	46,511	47,485	48,387	49,223	50,000
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	g	50,000	46,065	42,540	39,365	36,489	27,276	20,592	15,520	11,541	8,335	5,698	4,547	3,489	2,515	1,613	0,777	0,000
$\rho_{\text{Lösung}}$	g L <sup>-1</sup>	997,400	1001,540	1005,248	1008,588	1011,613	1021,305	1028,338	1033,673	1037,859	1041,231	1044,006	1045,217	1046,329	1047,355	1048,303	1049,182	1050,000
$n_{\text{HAc}}$	mol	0,000	0,086	0,124	0,177	0,225	0,378	0,490	0,574	0,640	0,694	0,738	0,757	0,775	0,791	0,806	0,820	0,833
$C_{\text{HAc}}$	mol L <sup>-1</sup>	0,000	1,313	2,498	3,572	4,552	7,730	10,072	11,870	13,294	14,449	15,404	15,823	16,208	16,564	16,894	17,200	17,485
$\alpha$	-	0,000	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
$\Lambda_m^*$ (25°C)	mS m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	-	32,398	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HAc : H <sub>2</sub> O																		
	T / °C	K / mS cm <sup>-1</sup>																
80	0,02103	2,38517	2,76018	2,79133	2,51455	1,64332	0,90732	0,48192	0,23262	0,09982	0,03777	0,02175	0,01225	0,00565	0,00375	0,00194	0,00122	
75	0,01994	2,33956	2,70950	2,72754	2,40229	1,54017	0,85634	0,44492	0,21989	0,09339	0,03397	0,02031	0,01054	0,00511	0,00348	0,00167	0,00122	
70	0,01895	2,29129	2,65100	2,66465	2,31292	1,45022	0,81910	0,42442	0,20934	0,08822	0,03134	0,01922	0,00963	0,00493	0,00330	0,00167	0,00122	
65	0,01831	2,23342	2,58887	2,59392	2,23244	1,41499	0,78630	0,40503	0,19934	0,08333	0,02980	0,01831	0,00891	0,00466	0,00321	0,00158	0,00113	
60	0,01750	2,17193	2,51036	2,51925	2,13649	1,35823	0,75626	0,38959	0,18897	0,07961	0,02818	0,01741	0,00846	0,00439	0,00294	0,00149	0,00104	
55	0,01687	2,10038	2,43046	2,42896	2,06032	1,30572	0,71916	0,37496	0,18061	0,07562	0,02682	0,01660	0,00791	0,00421	0,00285	0,00149	0,00104	
50	0,01623	2,02704	2,33337	2,33673	1,98234	1,25734	0,69420	0,35861	0,17225	0,07209	0,02582	0,01587	0,00755	0,00402	0,00267	0,00140	0,00104	
45	0,01560	1,94644	2,24021	2,23742	1,90098	1,20604	0,66685	0,34464	0,16444	0,06901	0,02483	0,01515	0,00719	0,00384	0,00249	0,00131	0,00104	
40	0,01506	1,85756	2,13360	2,12859	1,82460	1,16010	0,63912	0,32995	0,15326	0,06647	0,02383	0,01452	0,00692	0,00375	0,00240	0,00131	0,00095	
35	0,01461	1,76427	2,02256	2,01345	1,75649	1,11525	0,61448	0,31608	0,14728	0,06430	0,02275	0,01406	0,00674	0,00357	0,00231	0,00122	0,00095	
30	0,01424	1,66436	1,90547	1,89332	1,70083	1,07275	0,59150	0,30468	0,14255	0,06267	0,02130	0,01361	0,00647	0,00348	0,00213	0,00131	0,00095	
25	0,01316	1,56236	1,78400	1,72046	1,64210	1,02382	0,57292	0,29164	0,13674	0,06086	0,02049	0,01316	0,00628	0,00339	0,00194	0,00131	0,00086	
HAc : H <sub>2</sub> O																		
	T / °C	$\Lambda_m^*$ / mS m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>																
80	0,00004	0,18171	0,11051	0,07813	0,05524	0,02126	0,00901	0,00406	0,00175	0,00069	0,00025	0,00014	0,00008	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	
75	0,00004	0,17824	0,10848	0,07635	0,05277	0,01993	0,00850	0,00375	0,00165	0,00065	0,00022	0,00013	0,00007	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	
70	0,00003	0,17456	0,10614	0,07459	0,05081	0,01876	0,00813	0,00358	0,00157	0,00061	0,00020	0,00012	0,00006	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	
65	0,00003	0,17015	0,10365	0,07261	0,04904	0,01831	0,00781	0,00341	0,00150	0,00058	0,00019	0,00012	0,00005	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	
60	0,00003	0,16547	0,10051	0,07052	0,04693	0,01757	0,00751	0,00328	0,00142	0,00055	0,00018	0,00011	0,00005	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	
55	0,00003	0,16002	0,09731	0,06799	0,04526	0,01689	0,00714	0,00316	0,00136	0,00052	0,00017	0,00010	0,00005	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	
50	0,00003	0,15443	0,09342	0,06541	0,04355	0,01627	0,00689	0,00302	0,00130	0,00050	0,00017	0,00010	0,00005	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	
45	0,00003	0,14829	0,08969	0,06263	0,04176	0,01580	0,00682	0,00290	0,00124	0,00048	0,00016	0,00010	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	
40	0,00003	0,14152	0,08542	0,05958	0,04008	0,01501	0,00635	0,00278	0,00115	0,00046	0,00015	0,00009	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	
35	0,00003	0,13441	0,08098	0,05636	0,03859	0,01443	0,00610	0,00266	0,00111	0,00045	0,00015	0,00009	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	
30	0,00003	0,12680	0,07629	0,05300	0,03736	0,01388	0,00587	0,00257	0,00107	0,00043	0,00014	0,00009	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	
25	0,00002	0,11903	0,07143	0,04816	0,03607	0,01325	0,00569	0,00246	0,00103	0,00042	0,00013	0,00008	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00000	

### 10.8.7.Dichtemessungen

Die Messwerte in Abschnitt 10.8.7 wurden aus [Kli-2010] entnommen.

Tab. 10-29 Dichte von Acrylsäure / Wasser als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Acrylsäure und der Temperatur.

$w$ (AA)	$x$ (AA)	( $T = 293,15$ K) / g (cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	( $T = 300,00$ K) / g (cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	( $T = 308,15$ K) / g (cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	( $T = 313,15$ K) / g (cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>
1,0	1,0	1,0492	1,04162	1,03283	1,02732
0,995	0,9803	1,05034	1,04282	1,03386	1,02839
0,985	0,9426	1,05234	1,04485	1,03599	1,03051
0,98	0,9246	1,05299	1,04556	1,0367	1,03127
0,97	0,8899	1,0546	1,0472	1,03845	1,03301
0,95	0,8261	1,05717	1,04988	1,04126	1,03586
0,925	0,7552	1,05982	1,05259	1,04412	1,03883
0,9	0,6924	1,06145	1,05438	1,04594	1,04073
0,875	0,6364	1,06275	1,05576	1,04743	1,04225
0,85	0,5863	1,06376	1,05686	1,04863	1,04352
0,825	0,5411	1,06425	1,05745	1,0492	1,04425
0,8	0,5001	1,06428	1,05751	1,0495	1,04452
0,75	0,4286	1,06387	1,05735	1,04944	1,04458
0,7	0,3685	1,06259	1,0563	1,04861	1,04389
0,6	0,2728	1,05825	1,05242	1,04516	1,0408
0,5	0,2000	1,05209	1,04681	1,04007	1,03618
0,4	0,1429	1,04449	1,03983	1,0337	1,03007
0,3	0,0968	1,03543	1,03163	1,02613	1,02293
0,2	0,0588	1,02511	1,02161	1,01712	1,01418
0,1	0,0270	1,0123	1,01022	1,00635	1,0041
0,0	0,0	0,99821	0,99665	0,99411	0,99242

Tab. 10-30 Dichte von Acrylsäure / Dioxan als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Acrylsäure und der Temperatur.

$w$ (AA)	$x$ (AA)	( $T = 293,15$ K) / $\text{g (cm}^3\text{)}^{-1}$	( $T = 300,00$ K) / $\text{g (cm}^3\text{)}^{-1}$	( $T = 308,15$ K) / $\text{g (cm}^3\text{)}^{-1}$	( $T = 313,15$ K) / $\text{g (cm}^3\text{)}^{-1}$
1,0	1,0	1,0492	1,04162	1,03283	1,02732
0,995	0,9959	1,04913	1,04182	1,03281	1,02735
0,985	0,9877	1,04936	1,04181	1,03281	1,02683
0,97	0,9753	1,04975	1,04144	1,03322	1,02726
0,95	0,9587	1,05017	1,04264	1,03368	1,02765
0,952	0,9378	1,05063	1,04316	1,0342	1,02853
0,9	0,9167	1,05098	1,04354	1,03388	1,02913
0,875	0,8954	1,05016	1,04321	1,03438	1,02883
0,85	0,8739	1,05155	1,04423	1,03541	1,02993
0,825	0,8522	1,0513	1,04439	1,0356	1,02941
0,8	0,8303	1,05173	1,04447	1,03568	1,0302
0,75	0,7858	1,05181	1,04451	1,03578	1,03045
0,7	0,7405	1,05157	1,04432	1,03564	1,03022
0,6	0,6472	1,05008	1,0433	1,0347	1,02934
0,5	0,5501	1,04874	1,04157	1,03245	1,02697
0,4	0,4491	1,04649	1,03927	1,03056	1,02506
0,3	0,3438	1,0437	1,03641	1,02773	1,02213
0,2	0,2341	1,04059	1,03322	1,02447	1,01892
0,1	0,1196	1,03717	1,02961	1,02014	1,01508
0,0	0,0	1,03375	1,02603	1,01657	1,01088

### 10.8.8. Partielle molare Volumina

Die Messwerte in Abschnitt 10.8.8 wurden aus [Kli-2010] entnommen.

Tab. 10-31 Partielle molare Volumina von Acrylsäure / Wasser als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Acrylsäure und der Temperatur.

$w$ (AA)	$x$ (AA)	$V_m$ ( $T = 293,15$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_m$ ( $T = 300,00$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_m$ ( $T = 308,15$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_m$ ( $T = 313,15$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
1,0	1,0	68,68	69,18	69,77	70,14
0,995	0,9803	67,59	68,08	68,67	69,04
0,985	0,9426	65,53	66,00	66,56	66,92
0,98	0,9246	64,56	65,02	65,58	65,92
0,97	0,8899	62,69	63,13	63,66	64,00
0,95	0,8261	59,28	59,69	60,18	60,49
0,925	0,7552	55,51	55,89	56,34	56,63
0,9	0,6924	52,22	52,58	53,00	53,27
0,875	0,6364	49,32	49,64	50,04	50,29
0,85	0,5863	46,72	47,03	47,40	47,63
0,825	0,5411	44,41	44,69	45,04	45,26
0,8	0,5001	42,32	42,59	42,92	43,12
0,75	0,4286	38,71	38,95	39,24	39,43
0,7	0,3685	35,70	35,91	36,17	36,34
0,6	0,2728	30,96	31,13	31,35	31,48
0,5	0,2000	27,40	27,54	27,72	27,82
0,4	0,1429	24,65	24,76	24,90	24,99
0,3	0,0968	22,46	22,58	22,66	22,73
0,2	0,0588	20,68	20,75	20,84	20,90
0,1	0,0270	19,24	19,28	19,36	19,40

Tab. 10-32 Partielle molare Volumina von Acrylsäure / Dioxan als Funktion des Molen- bzw. Massenanteils an Acrylsäure und der Temperatur.

$w$ (AA)	$x$ (AA)	$V_m$ ( $T = 293,15$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_m$ ( $T = 300,00$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_m$ ( $T = 308,15$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_m$ ( $T = 313,15$ K) / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
1,0	1,0	68,68	69,18	69,77	70,14
0,995	0,9959	68,47	68,96	69,56	69,93
0,985	0,9877	68,03	68,53	69,13	69,53
0,97	0,9753	67,38	67,91	68,45	68,85
0,95	0,9587	66,49	66,97	67,56	67,95
0,952	0,9378	65,39	65,86	66,43	66,80
0,9	0,9167	64,28	64,74	65,34	65,65
0,875	0,8954	63,23	63,66	64,20	64,55
0,85	0,8739	62,05	62,48	63,01	63,35
0,825	0,8522	60,94	61,35	61,87	62,24
0,8	0,8303	59,79	60,21	60,72	61,04
0,75	0,7858	57,50	57,91	58,39	58,70
0,7	0,7405	55,19	55,57	56,04	56,33
0,6	0,6472	50,47	50,79	51,21	51,48
0,5	0,5501	45,53	45,84	46,25	46,49
0,4	0,4491	40,41	40,69	41,03	41,25
0,3	0,3438	35,07	35,32	35,61	35,81
0,2	0,2341	29,48	29,69	29,94	30,10
0,1	0,1196	23,61	23,78	24,00	24,12
0,0	0,0	17,43	17,56	17,73	17,83



### 10.8.9.NMR-Spektroskopie AA / Wasser und AA / Dioxan

Die Messwerte in Abschnitt 10.8.9 wurden aus [Kli-2010] entnommen.

Tab. 10-33 NMR-Daten für Acrylsäure / Wasser mit externem D-DMSO Standard bei T = 300 K.

$x_{AA} / \text{mol mol}^{-1}$	$\delta_{OH} / \text{ppm}$	<i>OH</i> -Peakbreite / Hz	$\delta_{Ha} / \text{ppm}$	$\delta_{Hb} / \text{ppm}$	$\delta_{Hc} / \text{ppm}$	$^2J_{H2,H3} / \text{Hz}$
0,99	12,62	2,16	6,68	6,32	6,12	1,55 $\pm 0,02$
0,98	12,24	3,49	6,67	6,32	6,12	1,53 $\pm 0,01$
0,95	11,60	5,23	6,65	6,30	6,10	1,53 $\pm 0,02$
0,95	11,35	5,23	6,64	6,30	6,09	1,50 $\pm 0,01$
0,91	10,83	7,05	6,62	6,28	6,08	1,51 $\pm 0,01$
0,83	10,01	8,44	6,59	6,26	6,05	1,50 $\pm 0,02$
0,71	9,21	9,05	6,54	6,22	6,01	1,47 $\pm 0,02$
0,63	8,12	8,88	6,47	6,16	5,96	1,45 $\pm 0,02$
0,71	8,61	9,05	6,51	6,19	5,99	1,46 $\pm 0,03$
0,57	7,71	8,42	6,44	6,14	5,93	1,45 $\pm 0,01$
0,54	7,37	8,20	6,41	6,11	5,90	1,42 $\pm 0,03$
0,53	7,37	8,07	6,41	6,11	5,90	1,44 $\pm 0,02$
0,77	9,22	9,00	6,55	6,22	6,02	1,47 $\pm 0,02$
0,50	7,09	7,70	6,38	6,08	5,88	1,44 $\pm 0,02$

Tab. 10-34 NMR-Daten für Acrylsäure / Dioxan mit externem D-DMSO Standard bei T = 300 K.

$x_{AA} / \text{mol mol}^{-1}$	$\delta_{OH} / \text{ppm}$	<i>OH</i> -Peakbreite / Hz	$\delta_{Ha} / \text{ppm}$	$\delta_{Hb} / \text{ppm}$	$\delta_{Hc} / \text{ppm}$	$^2J_{H2,H3} / \text{Hz}$
1,00	12,62	2,16	6,68	6,32	6,12	1,55 $\pm 0,02$
0,99	12,58	1,94	6,67	6,32	6,12	1,55 $\pm 0,03$
0,98	12,52	3,52	6,67	6,32	6,11	1,54 $\pm 0,01$
0,96	12,48	1,93	6,66	6,31	6,10	1,55 $\pm 0,01$
0,93	12,39	2,17	6,64	6,30	6,09	1,55 $\pm 0,02$
0,91	12,33	2,05	6,63	6,29	6,08	1,55 $\pm 0,02$
0,93	12,40	2,00	6,64	6,30	6,09	1,55 $\pm 0,03$
0,86	12,19	2,28	6,61	6,28	6,07	1,55 $\pm 0,01$
0,82	12,09	4,45	6,61	6,29	6,07	1,56 $\pm 0,02$
0,80	12,03	1,93	6,59	6,26	6,05	1,57 $\pm 0,01$
0,73	11,91	2,14	6,57	6,25	6,03	1,57 $\pm 0,00$
0,65	11,77	1,94	6,55	6,24	6,01	1,59 $\pm 0,02$
0,46	11,51	1,86	6,51	6,21	5,98	1,75 $\pm 0,18$
0,19	11,26	2,26	6,47	6,19	5,95	1,64 $\pm 0,01$

## 10.8.10. Parametersätze der simulierten Raman-Spektren

Tab. 10-35 Lorentz-Parametersätze für Acrylsäure / Wasser bei 25 °C.

	Bandenintegral A / Fl. Einheiten					Halbwertsbreite $\omega$ /cm <sup>-1</sup>					Fehlerquadrat
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	1623	1638	1660	1690	1726	1623	1638	1660	1690	1726	
x (AA)											
1,00	0,43	8,42	11,59	2,83	2,51	9,82	7,27	22,08	42,12	24,69	0,0895
0,98	0,65	8,25	10,81	3,70	2,64	11,52	7,31	22,20	42,69	24,41	0,0713
0,96	0,63	8,17	10,11	4,03	2,73	11,21	7,29	22,10	41,76	23,60	0,0716
0,94	0,71	8,24	9,84	4,52	3,00	11,55	7,33	22,15	42,82	24,31	0,0637
0,92	0,75	8,46	9,69	4,97	3,00	12,32	7,32	22,07	41,78	22,90	0,0695
0,90	0,75	8,00	8,75	5,19	2,98	12,58	7,32	22,11	42,35	23,10	0,0646
0,88	0,90	8,18	8,68	5,66	3,10	13,02	7,33	22,20	42,73	22,82	0,0647
0,86	0,97	8,27	8,56	5,85	3,05	13,39	7,33	21,97	41,67	21,47	0,0788
0,84	1,08	8,15	7,93	6,23	3,15	14,01	7,35	22,05	41,72	21,23	0,0741
0,82	1,02	7,92	7,52	6,28	3,04	13,77	7,37	22,07	41,63	21,03	0,0779
0,8	1,08	8,07	7,46	6,79	3,24	14,07	7,35	22,22	41,97	21,22	0,0766
0,78	1,12	7,86	6,87	7,07	3,23	14,04	7,36	22,23	41,87	20,70	0,0763
0,76	1,20	7,79	6,60	7,30	3,29	14,80	7,38	22,39	41,86	20,26	0,0826
0,74	1,16	7,71	6,17	7,60	3,24	13,95	7,35	22,28	41,73	19,97	0,0766
0,72	1,19	7,70	5,84	7,85	3,26	15,01	7,37	22,38	41,61	19,54	0,0864
0,70	1,27	7,81	5,65	8,28	3,37	14,42	7,36	22,24	41,47	19,34	0,1030
0,68	1,30	7,56	5,04	8,59	3,32	15,29	7,40	22,28	41,68	19,21	0,0912
0,66	1,28	7,45	4,72	8,62	3,38	15,08	7,43	22,39	42,01	19,68	0,0909
0,64	1,36	7,11	4,29	8,54	3,21	15,69	7,45	22,20	41,83	19,40	0,0864
0,62	1,34	7,15	3,97	8,85	3,36	15,45	7,47	22,19	41,83	19,09	0,0888
0,60	1,37	7,09	3,76	9,01	3,34	15,72	7,46	22,18	41,86	19,08	0,0878
0,58	1,34	6,68	3,02	8,96	3,21	15,26	7,51	22,27	41,46	18,72	0,0771
0,56	1,34	6,86	3,05	9,16	3,25	15,51	7,52	21,73	41,55	18,91	0,0839
0,54	1,41	6,74	2,74	9,32	3,24	15,83	7,52	21,79	41,68	18,83	0,0819
0,52	1,47	6,87	2,45	9,84	3,44	16,29	7,52	21,22	41,74	18,68	0,0894
0,50	1,43	6,54	2,14	9,54	3,23	16,14	7,55	21,09	41,51	18,63	0,0772
0,48	1,39	6,43	1,80	9,64	3,15	15,77	7,55	20,26	41,07	18,48	0,0808
0,46	1,28	6,14	1,52	9,24	3,01	15,78	7,57	19,92	40,74	18,14	0,0744
0,44	1,46	6,21	1,36	9,51	3,09	16,72	7,57	18,84	40,64	18,39	0,0758
0,42	1,43	6,14	1,18	9,62	3,14	16,65	7,64	18,88	40,76	18,53	0,0662
0,40	1,38	6,01	0,97	9,53	3,07	16,65	7,64	18,18	40,69	18,64	0,0649
0,38	1,14	5,58	0,71	8,86	2,93	15,13	7,69	17,40	40,36	18,66	0,0378
0,36	1,32	5,71	0,59	9,18	2,93	16,52	7,75	15,48	40,06	18,37	0,0598
0,34	1,13	5,13	0,38	8,42	2,73	15,95	7,80	16,22	40,66	19,26	0,0300
0,32	1,29	5,31	0,30	8,82	2,82	16,29	7,84	12,38	40,24	18,81	0,0442
0,30	1,00	4,83	0,17	7,88	2,49	15,58	7,89	11,75	39,75	18,58	0,0298
0,28	1,20	4,89	0,09	8,18	2,52	16,60	7,89	7,09	39,52	18,69	0,0373
0,26	0,97	4,45	0,06	7,35	2,42	16,55	7,97	8,43	39,80	19,35	0,0212
0,24	1,09	4,50	0,02	7,53	2,35	16,90	7,99	3,21	38,92	18,76	0,0330
0,22	0,83	3,91	0,01	6,44	2,07	15,66	8,06	3,10	38,96	19,60	0,0149
0,20	1,02	4,03	0,00	6,68	2,16	17,26	8,08	2,08	38,57	19,57	0,0226
0,18	0,80	3,46	0,00	5,76	1,85	16,84	8,16	1,51	38,22	19,65	0,0144
0,16	0,85	3,34	0,00	5,45	1,70	17,19	8,19	1,51	36,94	19,44	0,0180
0,14	0,65	2,95	0,00	4,66	1,65	16,94	8,44	2,43	37,37	21,20	0,0083
0,12	0,60	2,64	0,00	4,11	1,35	17,16	8,46	2,43	36,31	20,80	0,0107
0,10	0,48	2,22	0,00	3,35	1,16	16,95	8,58	2,43	35,99	21,30	0,0068
0,08	0,45	1,92	0,00	2,88	0,98	18,50	8,76	2,43	36,07	20,95	0,0062
0,06	0,34	1,48	0,00	2,15	0,70	20,87	9,13	2,43	35,90	21,46	0,0043
0,04	0,25	1,10	0,00	1,61	0,55	16,08	9,05	2,74	36,07	21,29	0,0022
0,02	0,16	0,59	0,00	0,90	0,25	18,88	9,56	2,74	38,11	21,95	0,0012
0,00	0,15	0,03	0,03	0,11	0,00	65,48	6,98	16,79	85,32	21,95	0,0006

Tab. 10-36 Lorentz-Parametersätze für Acrylsäure / Dioxan bei 25 °C.

	Bandenintegral A / Fl. Einheiten					Halbwertsbreite $\omega$ /cm <sup>-1</sup>					Fehlerquadrat
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	1623	1638	1660	1690	1730	1623	1638	1660	1690	1730	
x (AA)											
1,00	0,43	8,43	11,43	3,30	2,28	9,74	7,28	21,90	44,52	22,21	0,0876
0,98	0,50	8,93	11,60	3,99	2,69	9,27	7,26	21,77	45,79	22,37	0,0846
0,96	0,57	8,46	10,56	4,22	2,65	10,59	7,26	21,68	45,81	21,62	0,0787
0,94	0,64	8,31	10,00	4,45	2,88	11,06	7,28	21,51	46,50	21,72	0,0673
0,92	0,74	8,31	9,49	4,77	3,08	11,35	7,26	21,12	45,75	21,75	0,0664
0,90	0,75	7,82	8,56	4,47	3,07	11,49	7,28	20,86	45,03	21,34	0,0647
0,88	0,78	7,64	7,86	4,53	3,24	11,51	7,27	20,53	44,21	20,82	0,0707
0,86	0,81	7,23	7,04	4,51	3,25	11,73	7,27	20,12	43,61	20,42	0,0721
0,84	0,96	7,35	6,82	4,60	3,54	12,64	7,31	19,92	43,70	20,34	0,0817
0,82	0,98	6,93	6,08	4,64	3,56	12,73	7,28	19,58	43,20	20,09	0,0835
0,8	1,06	6,86	5,64	4,37	3,69	13,68	7,31	19,07	42,13	19,68	0,1014
0,78	1,02	6,42	5,05	4,30	3,62	13,38	7,36	18,86	42,38	19,51	0,0897
0,76	1,15	6,61	4,92	4,48	4,01	13,88	7,36	18,53	42,38	19,50	0,1145
0,74	1,13	6,25	4,35	4,33	3,95	13,43	7,34	18,25	41,84	18,98	0,1181
0,72	1,16	6,13	3,97	4,27	4,01	13,73	7,37	17,91	41,51	18,78	0,1218
0,70	1,09	5,51	3,36	3,88	3,87	13,92	7,39	17,33	40,90	18,55	0,1102
0,68	1,20	5,75	3,14	3,93	4,23	13,75	7,42	16,74	39,54	17,92	0,1454
0,66	1,17	5,40	2,91	3,89	4,04	14,19	7,47	16,91	40,62	18,17	0,1303
0,64	1,23	5,27	2,64	3,60	4,18	13,95	7,49	16,06	39,27	17,62	0,1408
0,62	1,14	4,98	2,25	3,31	4,04	13,71	7,50	15,77	39,10	17,45	0,1363
0,60	1,21	5,04	2,10	3,41	4,35	13,35	7,54	15,10	38,46	17,14	0,1508
0,58	1,18	4,63	1,76	3,06	4,18	13,96	7,63	14,52	37,86	17,06	0,1371
0,56	1,22	4,73	1,66	3,08	4,42	13,83	7,60	14,20	38,30	16,95	0,1612
0,54	1,22	4,39	1,36	2,87	4,34	14,05	7,64	13,44	37,41	16,78	0,1546
0,52	1,32	4,32	1,28	2,77	4,30	14,77	7,67	13,06	36,97	16,49	0,1526
0,50	1,16	3,84	1,06	2,45	4,01	14,68	7,69	12,92	36,56	16,30	0,1340
0,48	1,19	3,89	0,95	2,32	4,15	14,39	7,70	12,12	35,66	15,90	0,1540
0,46	1,10	3,56	0,75	2,00	4,01	13,71	7,67	11,42	34,06	15,68	0,1337
0,44	1,12	3,51	0,70	2,00	4,11	13,48	7,69	10,98	34,49	15,85	0,1414
0,42	0,84	3,01	0,52	1,47	3,53	11,86	7,42	10,49	32,75	15,67	0,0891
0,40	1,07	3,27	0,54	1,60	4,08	14,24	7,82	10,85	33,36	15,38	0,1503
0,38	0,85	2,73	0,40	1,20	3,49	11,97	7,46	10,07	31,57	15,14	0,0819
0,36	0,95	2,82	0,37	1,15	3,71	13,30	7,69	9,01	29,67	14,72	0,1281
0,34	0,78	2,50	0,28	0,96	3,38	11,62	7,51	8,92	29,57	14,91	0,0818
0,32	0,84	2,44	0,24	0,86	3,44	13,23	7,81	8,76	28,04	14,51	0,1057
0,30	0,72	2,11	0,19	0,72	3,00	11,73	7,54	7,86	27,94	14,65	0,0675
0,28	0,78	2,08	0,15	0,65	3,16	12,53	7,80	7,01	26,08	14,20	0,0888
0,26	0,65	1,92	0,12	0,57	2,86	11,91	7,71	5,87	26,49	14,23	0,0617
0,24	0,64	1,76	0,09	0,39	2,80	12,38	7,83	6,85	23,15	13,53	0,0772
0,22	0,51	1,60	0,05	0,40	2,50	10,64	7,61	5,85	24,02	14,04	0,0501
0,20	0,56	1,49	0,05	0,36	2,48	12,67	7,99	4,41	22,20	13,66	0,0536
0,18	0,45	1,31	0,02	0,22	2,17	10,27	7,41	3,34	22,92	13,52	0,0394
0,16	0,42	1,15	0,01	0,18	2,06	11,68	7,81	5,89	21,63	13,12	0,0390
0,14	0,32	0,95	0,00	0,10	1,63	9,61	7,37	5,89	16,74	13,17	0,0248
0,12	0,33	0,86	0,01	0,10	1,63	10,12	7,96	2,48	17,21	12,90	0,0248
0,10	0,22	0,66	0,00	0,02	1,24	8,97	7,26	1,18	17,66	12,92	0,0167
0,08	0,18	0,48	0,00	0,00	0,99	10,84	7,73	1,18	17,66	12,67	0,0120
0,06	0,06	0,39	0,00	0,00	0,78	4,86	7,23	1,18	17,66	11,67	0,0080
0,04	0,05	0,25	0,00	0,00	0,56	7,15	7,91	1,12	24,12	13,23	0,0051
0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,26	7,15	5,21	1,12	24,12	10,17	0,0022
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	7,15	5,21	1,12	24,12	11,02	0,0012

Tab. 10-37 Lorentz-Parametersätze für Acrylsäure / Methanol bei 25 °C.

	Bandenintegral A / Fl. Einheiten					Halbwertsbreite $\omega$ /cm <sup>-1</sup>					Fehlerquadrat
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	1623	1638	1660	1690	1726	1623	1638	1660	1690	1726	
$x$ (AA)											
1,00	0,25	8,16	11,38	3,06	2,54	5,82	7,45	22,87	44,12	26,16	0,1489
0,98	0,30	8,14	10,94	3,53	2,72	6,23	7,42	22,94	43,62	25,64	0,1447
0,96	0,33	8,04	10,47	3,76	2,74	6,73	7,37	22,95	43,11	25,14	0,1194
0,94	0,40	8,28	10,54	4,25	2,90	7,22	7,37	23,00	43,25	25,22	0,1176
0,92	0,33	8,01	9,96	4,09	2,77	7,19	7,35	23,04	42,42	24,50	0,1102
0,90	0,40	7,83	9,51	4,42	2,84	7,15	7,29	23,02	42,51	24,35	0,1044
0,88	0,41	7,60	9,07	4,50	2,83	7,31	7,22	23,02	42,33	23,87	0,0955
0,86	0,43	7,29	8,29	4,72	2,82	7,74	7,19	23,01	42,49	23,38	0,0878
0,84	0,48	7,31	8,14	5,02	2,81	8,24	7,19	23,11	42,90	23,45	0,0859
0,82	0,55	7,84	8,45	5,67	3,10	9,15	7,17	22,98	42,49	22,92	0,0857
0,8	0,52	7,38	7,65	5,48	3,07	8,94	7,11	22,76	41,95	22,68	0,0795
0,78	0,57	7,37	7,23	5,96	3,07	9,00	7,10	22,97	42,04	22,12	0,0799
0,76	0,63	7,43	7,10	6,35	3,08	9,55	7,02	22,73	41,82	21,95	0,0871
0,74	0,61	7,23	6,63	6,32	3,14	9,86	6,99	22,80	41,66	21,43	0,0807
0,72	0,60	6,72	5,99	6,21	2,93	9,63	6,97	22,86	41,71	21,29	0,0688
0,70	0,66	7,18	6,71	6,34	3,07	10,28	6,98	23,16	42,14	21,60	0,0784
0,68	0,72	6,83	5,63	6,95	3,08	10,56	6,91	22,92	41,47	20,75	0,0709
0,66	0,69	6,70	5,18	6,91	3,15	10,61	6,87	22,81	41,33	20,99	0,0722
0,64	0,72	6,46	4,50	6,98	3,12	10,91	6,86	22,59	40,65	20,43	0,0704
0,62	0,74	6,47	4,35	7,19	3,18	10,51	6,78	22,41	40,71	20,54	0,0724
0,60	0,75	6,17	3,89	7,15	3,13	10,65	6,73	22,19	40,40	20,42	0,0649
0,58	0,70	6,08	3,52	7,22	3,10	10,72	6,70	21,56	39,90	19,97	0,0638
0,56	0,70	5,75	3,03	7,00	3,05	10,84	6,68	21,64	39,82	20,02	0,0578
0,54	0,77	5,76	2,91	7,43	3,19	10,99	6,67	21,59	39,85	20,21	0,0602
0,52	0,72	5,66	2,45	7,24	3,16	10,90	6,63	20,75	39,31	19,92	0,0607
0,50	0,80	5,69	2,21	7,41	3,22	11,78	6,62	20,52	39,21	19,77	0,0576
0,48	0,79	5,51	1,84	7,23	3,27	11,36	6,60	19,53	38,85	19,78	0,0473
0,46	0,69	5,31	1,49	7,22	3,18	10,79	6,54	18,17	38,13	19,67	0,0475
0,44	0,71	5,16	1,28	7,06	3,18	11,41	6,54	17,68	37,75	19,52	0,0468
0,42	0,79	4,95	1,02	7,01	3,27	11,35	6,49	17,06	38,00	20,06	0,0347
0,40	0,75	4,73	0,74	6,69	3,20	12,14	6,46	16,02	37,58	19,77	0,0341
0,38	0,70	4,54	0,53	6,54	3,11	11,20	6,37	12,94	36,55	19,64	0,0352
0,36	0,72	4,49	0,37	6,40	3,20	11,23	6,39	11,56	36,11	19,47	0,0302
0,34	0,66	4,22	0,21	6,01	3,04	10,80	6,31	9,16	35,60	19,36	0,0274
0,32	0,66	4,04	0,11	5,90	3,10	11,23	6,26	7,53	35,34	19,90	0,0232
0,30	0,66	3,82	0,05	5,44	3,03	11,48	6,22	5,23	34,62	20,16	0,0221
0,28	0,56	3,51	0,01	4,82	2,89	10,59	6,14	1,54	32,82	19,99	0,0233
0,26	0,58	3,26	0,00	4,41	2,86	10,48	6,10	0,86	31,85	20,34	0,0201
0,24	0,47	2,93	0,00	3,84	2,71	10,30	6,05	0,86	31,07	20,69	0,0167
0,22	0,49	2,88	0,00	3,59	2,85	10,34	5,95	0,86	29,60	21,40	0,0191
0,20	0,44	2,63	0,00	3,10	2,68	9,56	5,84	0,86	27,49	21,04	0,0193
0,18	0,43	2,39	0,00	2,70	2,58	10,08	5,87	0,86	26,37	21,33	0,0185
0,16	0,36	2,06	0,00	2,25	2,30	10,09	5,80	0,86	25,90	21,87	0,0139
0,14	0,29	1,88	0,00	1,99	2,18	8,96	5,69	0,86	24,65	21,71	0,0141
0,12	0,24	1,61	0,00	1,62	1,93	8,41	5,60	0,86	23,95	21,88	0,0123
0,10	0,17	1,30	0,00	1,14	1,68	7,23	5,51	0,86	21,86	22,41	0,0116
0,08	0,11	1,05	0,00	0,84	1,40	5,71	5,24	0,86	20,79	22,57	0,0101
0,06	0,07	0,78	0,00	0,52	1,00	5,40	5,18	0,86	17,06	21,33	0,0081
0,04	0,00	0,46	0,00	0,18	0,60	5,40	4,65	0,86	12,86	20,35	0,0080
0,02	0,00	0,18	0,00	0,01	0,25	5,40	3,86	0,86	3,42	20,48	0,0061
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,40	3,86	0,86	3,42	20,48	0,0143

Tab. 10-38 Lorentz-Parametersätze für Acrylsäure / *t*-Butanol bei 25 °C.

	Bandenintegral A / Fl. Einheiten					Halbwertsbreite $\omega$ / cm <sup>-1</sup>					Fehlerquadrat
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	1623	1638	1660	1690	1726	1623	1638	1660	1690	1726	
$x$ (AA)											
1,00	0,21	8,23	11,36	2,91	2,48	5,89	7,48	22,77	43,91	25,76	0,1559
0,98	0,26	8,49	11,44	3,57	2,75	5,60	7,40	22,78	44,19	25,94	0,1478
0,96	0,30	8,27	10,97	3,70	2,73	6,14	7,37	22,88	44,34	25,74	0,1401
0,94	0,33	8,14	10,41	4,05	2,75	6,80	7,31	22,79	43,31	24,81	0,1238
0,92	0,35	8,03	9,99	4,29	2,85	6,76	7,24	22,65	42,69	24,17	0,1180
0,90	0,37	7,89	9,44	4,49	2,76	6,94	7,17	22,58	42,01	23,32	0,1111
0,88	0,41	7,68	9,09	4,71	2,81	7,28	7,13	22,74	42,84	23,14	0,1122
0,86	0,45	7,70	8,75	5,32	2,87	8,07	7,13	22,73	42,99	22,97	0,0941
0,84	0,47	7,36	8,18	5,32	2,79	8,21	7,06	22,65	42,63	22,00	0,0960
0,82	0,48	7,23	7,66	5,49	2,83	8,27	7,00	22,61	42,81	22,13	0,0835
0,8	0,48	6,98	7,11	5,47	2,73	8,19	6,94	22,39	41,89	21,49	0,0836
0,78	0,46	6,84	6,67	5,65	2,84	7,75	6,94	22,32	42,32	21,84	0,0831
0,76	0,48	6,77	6,21	5,95	2,80	8,50	6,88	22,01	41,84	20,97	0,0826
0,74	0,50	6,53	5,80	5,93	2,80	8,79	6,82	21,92	42,07	20,99	0,0746
0,72	0,50	6,33	5,24	6,08	2,76	9,06	6,80	21,72	41,61	20,44	0,0699
0,70	0,52	6,04	4,65	6,13	2,72	8,40	6,75	21,64	41,54	20,29	0,0605
0,68	0,52	5,86	4,36	6,11	2,67	8,71	6,71	21,41	41,45	19,98	0,0611
0,66	0,52	5,58	3,86	6,22	2,66	8,70	6,66	21,33	41,83	20,18	0,0501
0,64	0,53	5,23	3,40	6,00	2,54	9,12	6,66	21,12	41,21	19,53	0,0509
0,62	0,53	5,34	3,18	6,25	2,65	9,47	6,59	20,85	41,30	19,54	0,0540
0,60	0,57	5,10	2,80	6,27	2,67	9,98	6,55	20,42	41,64	20,00	0,0395
0,58	0,59	5,00	2,48	6,34	2,67	10,22	6,49	19,77	41,05	19,49	0,0462
0,56	0,58	4,84	2,19	6,21	2,64	9,73	6,43	19,15	40,86	19,11	0,0424
0,54	0,60	4,69	1,95	6,50	2,69	10,47	6,44	19,22	41,41	19,69	0,0344
0,52	0,57	4,39	1,52	6,09	2,56	10,36	6,37	18,08	41,24	19,86	0,0319
0,50	0,52	4,21	1,31	5,86	2,52	10,12	6,36	17,59	40,87	19,55	0,0351
0,48	0,52	3,94	0,97	5,74	2,48	10,02	6,29	16,35	40,78	19,60	0,0268
0,46	0,56	3,97	0,82	5,92	2,59	10,59	6,25	15,07	40,89	19,75	0,0245
0,44	0,51	3,66	0,65	5,44	2,36	9,56	6,20	13,86	40,08	19,40	0,0263
0,42	0,53	3,59	0,53	5,45	2,45	10,23	6,24	13,63	40,66	19,93	0,0241
0,40	0,46	3,21	0,28	4,97	2,41	9,14	6,16	11,16	40,58	20,30	0,0187
0,38	0,47	3,17	0,18	5,07	2,40	9,49	6,10	8,32	40,22	20,14	0,0218
0,36	0,41	3,10	0,14	4,81	2,42	8,78	6,07	6,18	39,85	20,49	0,0204
0,34	0,35	2,57	0,02	4,02	2,11	8,58	5,97	3,14	38,45	20,58	0,0210
0,32	0,41	2,69	0,01	4,13	2,31	9,45	5,99	4,28	38,69	20,87	0,0202
0,30	0,32	2,34	0,00	3,52	2,17	8,21	5,85	4,28	36,41	20,93	0,0195
0,28	0,35	2,22	0,01	3,33	2,17	9,28	5,90	0,73	36,37	21,85	0,0182
0,26	0,35	2,10	0,00	3,10	2,12	9,11	5,77	0,73	35,61	22,29	0,0176
0,24	0,29	1,89	0,00	2,74	2,02	9,04	5,71	0,73	34,67	22,79	0,0192
0,22	0,29	1,75	0,00	2,51	1,98	8,58	5,71	0,73	33,81	23,02	0,0180
0,20	0,24	1,54	0,00	2,18	1,72	8,62	5,73	0,73	32,70	22,56	0,0167
0,18	0,20	1,41	0,00	1,91	1,69	8,27	5,56	0,73	31,65	23,14	0,0170
0,16	0,16	1,22	0,00	1,58	1,45	7,33	5,47	0,73	30,77	23,34	0,0140
0,14	0,17	1,13	0,00	1,49	1,42	7,58	5,55	0,73	31,51	23,89	0,0123
0,12	0,13	0,95	0,00	1,34	1,26	8,11	5,59	0,73	31,87	24,49	0,0099
0,10	0,11	0,76	0,00	1,05	1,03	8,20	5,58	0,73	32,24	24,98	0,0068
0,08	0,09	0,57	0,00	0,82	0,80	7,11	5,64	0,73	32,57	23,98	0,0047
0,06	0,05	0,46	0,00	0,60	0,68	7,41	5,85	0,17	32,91	25,67	0,0034
0,04	0,02	0,31	0,00	0,53	0,45	6,74	6,12	0,17	34,78	26,76	0,0022
0,02	0,02	0,18	0,00	0,30	0,35	7,47	6,93	0,17	43,14	31,71	0,0013
0,00	0,01	0,04	0,00	0,19	0,10	49,54	36,76	0,17	61,98	30,86	0,0010

Tab. 10-39 Lorentz-Parametersätze für Acrylsäure / Essigsäure bei 25 °C.

	Bandenintegral A / Fl. Einheiten					Halbwertsbreite $\omega$ /cm <sup>-1</sup>					Fehlerquadrat
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	1623	1638	1660	1690	1726	1623	1638	1660	1690	1726	
$x$ (AA)											
1,00	0,23	8,22	11,34	2,95	2,48	6,26	7,47	22,72	44,17	25,73	0,1560
0,98	0,24	8,18	11,36	3,05	2,49	6,08	7,45	22,95	44,68	26,09	0,1561
0,96	0,32	8,38	11,77	3,35	2,49	6,88	7,44	23,14	44,68	25,69	0,1578
0,94	0,22	7,63	10,72	2,91	2,42	6,09	7,39	23,21	44,45	25,59	0,1359
0,92	0,23	7,88	11,04	3,16	2,51	5,75	7,36	23,30	44,98	26,26	0,1424
0,90	0,29	7,63	10,83	3,20	2,39	6,34	7,38	23,68	44,95	25,49	0,1293
0,88	0,27	7,48	10,56	3,18	2,49	6,19	7,35	23,80	45,24	26,10	0,1305
0,86	0,24	7,24	10,33	3,09	2,29	5,52	7,30	23,90	44,12	25,74	0,1239
0,84	0,23	7,26	10,27	3,10	2,36	5,56	7,24	23,96	43,83	25,47	0,1285
0,82	0,26	7,17	10,15	3,25	2,46	5,77	7,23	24,29	45,21	26,08	0,1167
0,8	0,25	6,89	10,13	3,31	2,33	6,45	7,21	24,61	45,79	26,39	0,1161
0,78	0,23	6,59	9,73	3,00	2,29	6,52	7,19	24,92	45,45	26,14	0,1114
0,76	0,22	6,68	9,91	2,97	2,32	5,75	7,12	24,84	44,13	25,36	0,1148
0,74	0,23	6,43	9,60	3,10	2,25	5,43	7,13	25,16	44,98	25,69	0,1046
0,72	0,24	6,40	9,59	3,04	2,24	5,79	7,11	25,20	44,71	25,48	0,1051
0,70	0,25	6,11	9,23	3,08	2,08	6,15	7,08	25,39	44,98	25,58	0,0989
0,68	0,23	6,10	9,20	2,99	2,21	5,72	7,02	25,44	44,66	25,80	0,0983
0,66	0,21	5,86	8,95	2,90	2,01	5,69	6,97	25,63	43,59	24,39	0,1040
0,64	0,25	5,73	8,84	3,19	2,05	6,92	7,02	26,20	44,93	24,72	0,0952
0,62	0,25	5,68	8,95	3,17	1,98	6,51	6,91	26,29	44,90	25,10	0,0900
0,60	0,23	5,24	8,36	3,05	2,05	6,05	6,92	26,78	46,54	26,50	0,0814
0,58	0,20	5,26	8,52	2,95	2,00	5,59	6,87	26,88	45,21	25,48	0,0908
0,56	0,16	4,86	7,92	2,93	1,95	4,86	6,85	27,18	45,91	26,56	0,0723
0,54	0,16	4,67	7,70	3,01	1,98	5,49	6,83	27,45	46,08	26,73	0,0689
0,52	0,16	4,57	7,61	2,88	1,82	5,20	6,77	27,42	45,31	26,50	0,0689
0,50	0,15	4,50	7,57	2,88	1,89	5,18	6,77	27,57	45,56	27,01	0,0669
0,48	0,17	4,48	7,61	3,09	1,91	5,72	6,77	28,00	46,28	27,08	0,0640
0,46	0,14	4,11	7,22	2,81	1,67	4,64	6,69	28,06	44,62	25,48	0,0670
0,44	0,15	4,04	7,21	2,85	1,81	4,89	6,67	28,31	45,26	25,89	0,0622
0,42	0,13	3,77	6,92	2,71	1,73	5,11	6,66	28,71	45,77	26,37	0,0563
0,40	0,13	3,61	6,77	2,86	1,57	5,10	6,61	29,20	46,49	26,74	0,0584
0,38	0,14	3,53	6,80	2,98	1,63	5,70	6,60	29,57	46,57	26,40	0,0544
0,36	0,11	3,29	6,50	2,77	1,51	4,54	6,54	29,70	46,26	26,37	0,0510
0,34	0,09	3,00	6,11	2,73	1,44	4,53	6,48	30,04	46,52	26,55	0,0479
0,32	0,10	2,90	6,21	2,70	1,27	5,19	6,48	30,56	45,96	24,62	0,0488
0,30	0,08	2,72	5,98	2,80	1,33	4,61	6,41	30,84	47,78	27,41	0,0447
0,28	0,06	2,55	5,77	2,57	1,20	3,32	6,35	30,74	45,67	25,47	0,0441
0,26	0,05	2,29	5,39	2,51	1,14	4,34	6,26	31,01	46,00	26,07	0,0392
0,24	0,04	2,02	4,95	2,41	1,00	3,37	6,34	31,47	45,55	25,63	0,0362
0,22	0,03	1,94	5,13	2,36	0,95	2,91	6,24	31,56	44,92	24,25	0,0382
0,20	0,03	1,78	4,96	2,45	0,97	2,24	6,15	31,85	46,38	26,40	0,0353
0,18	0,01	1,55	4,57	2,43	0,81	2,50	6,04	32,11	45,86	23,83	0,0346
0,16	0,01	1,37	4,51	2,47	0,76	3,14	5,96	32,53	47,27	24,89	0,0324
0,14	0,00	1,19	4,29	2,39	0,77	2,14	5,92	32,85	47,16	25,46	0,0290
0,12	0,01	1,00	4,09	2,36	0,66	1,26	5,73	32,73	46,04	23,49	0,0278
0,10	0,00	0,78	3,83	2,29	0,58	0,98	5,52	32,87	46,84	23,72	0,0258
0,08	0,00	0,58	3,53	2,23	0,41	0,98	5,33	32,60	45,53	20,80	0,0273
0,06	0,00	0,44	3,30	2,31	0,38	0,98	4,98	32,35	45,76	21,12	0,0232
0,04	0,00	0,27	3,14	2,31	0,27	0,98	4,76	32,40	45,61	19,86	0,0250
0,02	0,00	0,09	2,87	2,26	0,24	0,98	3,38	31,74	45,53	19,88	0,0224
0,00	0,00	0,00	2,52	2,15	0,14	0,98	3,38	29,77	43,76	12,73	0,0255

## 10.8.11. Diacrylsäurebildungskinetik

Die Messwerte in Abschnitt 10.8.11 wurden aus [Pfe-2009a] entnommen.

Tab. 10-40 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 25 °C (Teil I).

$w(\text{AA}) = 1,0$		$w(\text{AA}) = 0,985$		$w(\text{AA}) = 0,97$	
$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
1,0	0,000	1,0	0,001	1,0	0,000
2,0	0,000	2,0	0,001	2,0	0,002
5,0	0,005	5,0	0,037	5,0	0,060
8,2	0,012	8,2	0,057	8,2	0,085
10,2	0,031	10,2	0,078	10,2	0,133
12,1	0,036	12,1	0,110	12,2	0,152
14,3	0,025	14,3	0,090	14,4	0,126
16,1	0,069	16,2	0,157	16,2	0,279
18,5	0,065	18,6	0,236	18,6	0,388
20,0	0,115	20,0	0,283	20,1	0,471
22,0	0,131	22,0	0,328	22,1	0,555
24,0	0,148	24,0	0,385	24,1	0,632
26,1	0,198	26,2	0,459	26,2	0,748
28,1	0,220	28,1	0,540	28,1	0,866
30,2	0,245	30,2	0,581	30,3	0,895
32,1	0,265	32,1	0,635	32,2	1,053
34,1	0,319	34,1	0,707	34,1	1,139
35,9	0,329	35,9	0,808	35,9	1,311
37,9	0,328	37,9	0,880	38,0	1,456
40,1	0,396	40,1	1,006	40,1	1,571
42,0	0,449	42,1	1,076	42,1	1,747
43,8	0,463	43,8	1,190	43,9	1,797
45,9	0,609	46,0	1,294	46,0	2,007
47,9	0,594	47,9	1,407	47,9	2,110
49,8	0,667	49,9	1,499	49,9	2,217
52,2	0,730	52,2	1,706	52,2	2,445
53,9	0,777	54,0	1,716	54,0	4,436
56,0	0,866	56,1	1,661	56,1	2,623
58,0	0,830	58,0	1,816	58,1	2,493
60,0	0,918	60,0	2,001	60,1	2,763
62,0	1,017	62,0	2,148	62,1	2,971
64,0	1,030	64,0	2,222	64,1	3,027
66,0	1,062	66,0	2,256	66,1	3,258
68,0	1,238	68,0	2,584	68,1	3,648
70,0	1,182	70,0	2,741	70,1	3,355
72,0	1,308	72,0	2,456	72,1	3,343
74,0	1,311	74,0	2,731	74,1	3,622

Tab. 10-41 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 25 °C (Teil II).

$w(\text{AA}) = 0,95$		$w(\text{AA}) = 0,90$		$w(\text{AA}) = 0,80$	
$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
1,0	0,002	1,0	0,001	1,0	0,002
2,0	0,009	2,0	0,013	2,0	0,014
5,0	0,091	5,0	0,132	5,0	0,134
8,3	0,133	8,3	0,195	8,3	0,193
10,3	0,178	10,3	0,312	10,3	0,318
12,2	0,258	12,2	0,390	12,3	0,416
14,4	0,188	14,4	0,294	14,5	0,278
16,2	0,429	16,3	0,734	16,3	0,713
18,6	0,599	18,7	0,916	18,7	0,919
20,1	0,837	20,1	1,020	20,2	1,033
22,1	0,847	22,1	1,286	22,2	1,266
24,1	0,945	24,1	1,404	24,2	1,373
26,2	1,111	26,3	1,679	26,3	1,601
28,2	1,271	28,2	1,906	28,2	1,824
30,3	1,399	30,3	2,052	30,4	1,901
32,2	1,421	32,2	2,162	32,3	1,913
34,2	1,713	34,2	2,310	34,2	2,389
36,0	1,825	36,0	2,646	36,0	2,488
38,0	2,060	38,0	2,531	38,1	2,210
40,2	2,175	40,2	2,999	40,2	2,926
42,1	2,380	42,2	3,209	42,2	2,923
43,9	2,468	43,9	3,362	44,0	3,243
46,0	2,763	46,1	3,408	46,1	2,997
48,0	2,820	48,0	3,516	48,0	3,269
49,9	2,927	50,0	3,522	50,0	3,277
52,2	3,175	52,3	3,732	52,3	3,239
54,0	3,546	54,0	3,860	54,1	3,493
56,1	3,691	56,2	4,023	56,2	3,298
58,1	3,278	58,1	4,054	58,2	3,831
60,1	4,265	60,1	4,269	60,2	3,864
62,1	3,775	62,1	4,608	62,2	4,041
64,1	3,584	64,1	4,865	64,2	4,061
66,1	3,963	66,1	4,727	66,2	4,080
68,1	4,006	68,1	4,734	68,2	4,255
70,1	4,236	70,1	4,682	70,2	4,312
72,1	4,154	72,1	4,722	72,2	4,244
74,1	4,176	74,1	5,749	74,2	4,282



Tab. 10-42 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 35 °C (Teil I).

$w(\text{AA}) = 1,0$		$w(\text{AA}) = 0,985$		$w(\text{AA}) = 0,97$	
$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
1,0	0,003	1,0	0,007	1,0	0,012
2,0	0,015	2,0	0,035	2,0	0,058
5,0	0,084	5,0	0,159	5,0	0,295
7,9	0,204	8,0	0,453	8,0	0,695
10,0	0,305	10,0	0,616	10,1	1,019
11,9	0,329	11,9	0,795	12,0	1,262
16,0	0,728	16,0	1,520	16,1	2,240
18,0	0,994	18,0	1,856	18,1	2,634
20,0	1,142	20,0	2,264	20,1	3,038
22,0	1,410	22,0	2,695	22,1	3,565
24,1	1,470	24,2	2,831	24,2	3,614
26,0	1,918	26,0	3,233	26,0	4,096
27,9	2,014	27,9	3,241	28,0	4,226
30,0	2,286	30,0	3,796	30,1	4,419
32,3	2,446	32,3	3,875	32,3	4,626
34,2	2,563	34,2	4,008	34,3	5,148
36,0	3,104	36,1	4,782	36,1	5,810
38,0	3,080	38,1	4,577	38,1	5,053
39,9	3,381	39,9	4,943	40,0	5,466
42,1	3,469	42,2	5,005	42,2	-
44,0	3,782	44,1	5,136	44,1	5,878
46,1	4,023	46,1	5,386	46,2	6,669
48,0	4,120	48,0	5,572	48,0	6,039
50,0	4,068	50,0	5,444	50,1	6,605
52,3	4,606	52,3	5,810	52,3	6,724
54,1	4,654	54,1	6,214	54,1	6,894
56,2	4,615	56,2	6,104	56,3	7,304
58,0	4,813	58,0	6,024	58,1	7,350
60,0	5,480	60,0	6,355	60,1	7,025
62,0	5,084	62,0	6,026	62,1	7,698
64,0	5,473	64,0	6,350	64,1	8,563
66,0	5,061	66,0	7,450	66,1	7,513
68,0	5,250	68,0	8,647	68,1	8,503
70,0	5,396	70,0	6,992	70,1	8,198
72,0	5,731	72,0	6,765	72,1	8,628
74,0	5,137	74,0	7,709	74,1	8,625

Tab. 10-43 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 35 °C (Teil II).

$w(\text{AA}) = 0,95$		$w(\text{AA}) = 0,90$		$w(\text{AA}) = 0,80$	
$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{d}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
1,0	0,011	1,0	0,028	1,0	0,023
2,0	0,082	2,0	0,128	2,0	0,120
5,0	0,427	5,0	0,632	5,0	0,587
8,0	0,926	8,0	1,317	8,0	1,154
10,1	1,390	10,1	1,823	10,1	1,517
12,0	1,590	12,0	2,052	12,1	1,839
16,1	2,808	16,1	4,056	16,2	3,364
18,1	3,589	18,1	4,277	18,2	3,612
20,1	3,695	20,1	4,517	20,2	3,635
22,1	4,340	22,1	5,085	22,2	4,351
24,2	4,820	24,3	5,146	24,3	4,216
26,1	4,759	26,1	5,395	26,1	4,810
28,0	5,117	28,0	5,724	28,1	4,820
30,1	5,248	30,1	5,806	30,2	4,974
32,4	5,163	32,4	6,041	32,4	5,201
34,3	5,924	34,3	6,382	34,4	5,791
36,1	6,431	36,2	6,813	36,2	6,147
38,1	6,287	38,2	6,666	38,2	6,405
40,0	6,441	40,0	7,058	40,1	6,118
42,2	6,461	42,3	7,354	42,3	6,702
44,1	6,756	44,2	7,787	44,2	6,883
46,2	6,957	46,2	7,947	46,3	7,044
48,1	6,839	48,1	7,615	48,1	7,077
50,1	7,532	50,1	8,452	50,2	7,570
52,4	7,216	52,4	8,324	52,4	7,700
54,2	7,967	54,2	8,852	54,2	7,704
56,3	7,888	56,3	9,240	56,3	8,813
58,1	8,053	58,1	9,428	58,2	7,927
60,1	7,837	60,1	-	60,2	-
62,1	8,775	62,1	10,774	62,2	9,429
64,1	8,458	64,1	12,211	64,2	8,948
66,1	8,893	66,1	10,478	66,2	9,072
68,1	9,440	68,1	11,215	68,2	9,097
70,1	8,675	70,1	10,667	70,2	9,175
72,1	9,039	72,1	10,241	72,2	9,509
74,1	10,188	74,1	11,775	74,2	13,887

Tab. 10-44 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 45 °C (Teil I).

$w(\text{AA}) = 1,0$		$w(\text{AA}) = 0,985$		$w(\text{AA}) = 0,97$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
3,0	0,001	3,0	0,003	3,0	0,002
6,0	0,007	6,0	0,006	6,0	0,015
9,0	0,011	9,0	0,019	9,0	0,018
22,3	0,043	22,3	0,079	22,3	0,118
33,3	0,090	33,3	0,143	33,3	0,227
48,5	0,164	48,5	0,302	48,5	0,400
70,5	0,299	70,5	0,591	70,5	0,849
58,3	0,197	58,3	0,413	58,3	0,600
81,3	0,430	81,3	0,756	81,3	1,041
94,3	0,568	94,3	1,015	94,3	1,368
150,3	-	150,3	2,126	150,3	2,780
118,8	0,833	118,8	1,458	118,8	1,918
143,5	-	143,5	1,972	143,5	2,592
166,5	1,468	166,5	2,464	166,5	3,196
177,3	-	177,3	2,836	177,3	-
128,0	0,939	128,0	1,616	128,0	2,208
192,5	-	192,5	-	192,5	3,608
108,5	0,679	108,5	1,191	108,5	1,687
140,3	1,019	140,3	1,804	140,3	2,596
147,7	1,175	147,7	-	147,7	2,769
163,6	1,369	163,6	2,375	163,6	3,066
172,5	1,534	172,5	2,443	172,5	3,318
189,3	1,765	189,3	2,939	189,3	3,525
197,8	1,916	197,8	2,967	197,8	3,665
211,7	2,105	211,7	-	211,7	3,919
220,5	2,237	220,5	3,336	220,5	4,187
234,5	2,371	234,5	-	234,5	-
244,2	-	244,2	3,762	244,2	4,461
307,8	3,468	307,8	4,613	307,8	5,505
319,3	3,676	319,3	4,850	319,3	5,623
332,7	3,728	332,7	-	332,7	-
355,5	4,041	355,5	5,341	355,5	6,058
378,5	4,457	378,5	5,483	378,5	6,204
432,5	4,900	432,5	5,705	432,5	6,764
457,7	-	457,7	-	457,7	6,986
484,0	5,409	484,0	-	484,0	7,378

Tab. 10-45 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 45 °C (Teil II).

$w(\text{AA}) = 0,95$		$w(\text{AA}) = 0,90$		$w(\text{AA}) = 0,80$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
3,0	0,006	3,0	0,004	3,0	0,006
2,0	0,017	6,0	0,021	6,0	0,014
5,0	0,037	9,0	0,047	9,0	0,034
8,0	0,157	22,3	0,229	22,3	0,192
10,1	0,331	33,3	0,471	33,3	0,413
12,0	0,594	48,5	0,849	48,5	0,774
16,1	1,166	70,5	1,583	70,5	1,441
18,1	0,852	58,3	1,106	58,3	1,039
20,1	1,472	81,3	1,991	81,3	1,725
22,1	1,796	94,3	2,467	94,3	-
24,3	3,462	150,3	-	150,3	3,525
26,1	2,447	118,8	-	118,8	2,804
28,0	3,261	143,5	-	143,5	3,339
30,1	3,860	166,5	-	166,5	-
32,4	4,057	177,3	4,217	177,3	3,884
34,3	2,844	128,0	3,249	128,0	2,948
36,2	4,249	192,5	4,831	192,5	-
38,2	2,261	108,5	2,687	108,5	2,344
40,0	3,181	140,3	3,675	140,3	3,115
42,3	-	147,7	3,850	147,7	3,276
44,2	-	163,6	4,095	163,6	3,667
46,2	4,002	172,5	4,660	172,5	-
48,1	-	189,3	4,732	189,3	4,070
50,1	4,307	197,8	-	197,8	-
52,4	4,678	211,7	5,174	211,7	4,267
54,2	4,705	220,5	-	220,5	4,699
56,3	-	234,5	-	234,5	-
58,1	4,930	244,2	5,662	244,2	4,907
60,1	5,958	307,8	7,185	307,8	5,511
62,1	6,122	319,3	6,644	319,3	5,853
64,1	6,313	332,7	7,054	332,7	6,083
66,1	6,531	355,5	7,265	355,5	6,426
68,1	6,916	378,5	7,427	378,5	6,804
70,1	8,088	432,5	8,579	432,5	-
72,1	-	457,7	-	457,7	8,039
74,1	8,609	484,0	10,823	484,0	-

Tab. 10-46 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 60 °C (Teil I).

w (AA) = 1,0		w (AA) = 0,985		w (AA) = 0,97	
t / h	w (DiAA) / % (g g <sup>-1</sup> )	t / h	w (DiAA) / % (g g <sup>-1</sup> )	t / h	w (DiAA) / % (g g <sup>-1</sup> )
2,0	0,008	2,0	0,014	2,0	0,015
4,0	0,019	4,0	0,042	4,0	0,050
6,0	0,043	6,0	0,078	6,0	0,109
8,8	0,116	8,8	0,202	8,8	0,293
10,7	0,177	10,7	0,274	10,7	0,375
12,0	0,189	12,0	0,320	12,0	0,471
14,0	0,243	14,0	0,422	14,0	0,703
16,0	0,297	16,0	0,560	16,0	0,782
18,0	0,410	18,0	0,703	18,0	0,967
20,0	0,500	20,0	0,809	20,0	1,224
21,1	0,483	21,1	0,916	21,1	1,243
22,0	0,572	22,0	0,950	22,0	1,335
23,8	0,685	23,8	1,054	23,8	1,467
24,0	0,663	24,0	1,121	24,0	1,555
26,5	0,817	26,5	1,344	26,5	1,759
29,3	0,969	29,3	1,534	29,3	2,107
32,2	1,171	32,2	1,775	32,2	2,211
36,0	1,385	36,0	2,183	36,0	2,691
40,0	1,807	40,0	2,651	40,0	3,352
44,0	2,091	44,0	2,995	44,0	3,528
47,0	2,180	47,0	3,237	47,0	3,881
49,0	2,286	49,0	3,313	49,0	3,946
51,0	2,405	51,0	3,532	51,0	4,052
53,0	2,670	53,0	3,732	53,0	4,443
55,0	2,738	55,0	-	55,0	4,499
64,0	3,259	64,0	4,273	64,0	4,858
66,0	3,464	66,0	4,286	66,0	5,157
68,7	3,752	68,7	4,654	68,7	5,205
69,0	3,729	69,0	4,519	69,0	5,336
72,0	3,643	72,0	4,621	72,0	5,364
75,0	3,999	75,0	4,975	75,0	-
78,0	4,060	78,0	5,162	78,0	5,686
83,0	4,344	83,0	5,374	83,0	5,745
85,0	4,075	85,0	5,669	85,0	5,903
87,5	4,337	87,5	-	87,5	6,123
91,0	4,483	91,0	5,618	91,0	6,430
92,0	4,742	92,0	5,912	92,0	-
98,0	4,958	98,0	6,020	98,0	6,567
101,5	4,985	101,5	-	101,5	6,834
107,0	5,281	107,0	6,266	107,0	-
111,0	5,689	111,0	-	111,0	7,068
115,5	5,838	115,5	6,768	115,5	7,210
132,0	6,215	132,0	-	132,0	-
138,0	-	138,0	7,321	138,0	8,563
140,0	6,299	140,0	7,775	140,0	8,267
161,0	-	161,0	8,166	161,0	9,452
171,5	6,865	171,5	8,746	171,5	-
177,5	7,031	177,5	-	177,5	9,862
185,0	-	185,0	9,461	185,0	10,415
193,0	7,600	193,0	9,526	193,0	11,293

Tab. 10-47 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 60 °C (Teil II).

w (AA) = 0,95		w (AA) = 0,90		w (AA) = 0,80	
t / h	w (DiAA) / % (g g <sup>-1</sup> )	t / h	w (DiAA) / % (g g <sup>-1</sup> )	t / h	w (DiAA) / % (g g <sup>-1</sup> )
2,0	0,016	2,0	0,023	2,0	0,023
4,0	0,058	4,0	0,100	4,0	0,094
6,0	0,155	6,0	0,198	6,0	0,181
8,8	0,401	8,8	0,507	8,8	0,434
10,7	0,501	10,7	0,641	10,7	0,524
12,0	0,647	12,0	0,848	12,0	0,765
14,0	0,784	14,0	1,052	14,0	1,050
16,0	1,017	16,0	1,340	16,0	1,353
18,0	1,253	18,0	1,632	18,0	1,641
20,0	1,514	20,0	1,936	20,0	1,970
21,1	1,523	21,1	2,064	21,1	1,685
22,0	1,713	22,0	2,169	22,0	2,132
23,8	1,917	23,8	2,399	23,8	2,085
24,0	1,960	24,0	2,492	24,0	2,379
26,5	2,248	26,5	2,684	26,5	2,377
29,3	2,539	29,3	3,114	29,3	2,635
32,2	2,682	32,2	-	32,2	2,703
36,0	3,403	36,0	3,560	36,0	3,095
40,0	3,530	40,0	4,103	40,0	3,530
44,0	4,220	44,0	4,589	44,0	3,899
47,0	4,259	47,0	4,556	47,0	3,962
49,0	4,444	49,0	4,838	49,0	4,055
51,0	4,672	51,0	4,807	51,0	4,298
53,0	4,877	53,0	5,207	53,0	4,371
55,0	4,820	55,0	5,219	55,0	4,551
64,0	5,523	64,0	5,844	64,0	4,944
66,0	5,381	66,0	5,757	66,0	5,044
68,7	5,690	68,7	5,923	68,7	5,201
69,0	5,550	69,0	6,043	69,0	5,349
72,0	6,062	72,0	6,206	72,0	5,271
75,0	6,112	75,0	6,512	75,0	5,435
78,0	6,174	78,0	6,623	78,0	5,756
83,0	6,567	83,0	6,692	83,0	5,771
85,0	6,575	85,0	-	85,0	6,050
87,5	6,684	87,5	7,217	87,5	-
91,0	7,081	91,0	7,291	91,0	6,472
92,0	6,899	92,0	7,460	92,0	6,441
98,0	7,196	98,0	7,928	98,0	6,732
101,5	7,398	101,5	8,033	101,5	7,035
107,0	7,717	107,0	8,100	107,0	6,790
111,0	7,654	111,0	8,487	111,0	7,160
115,5	7,871	115,5	8,840	115,5	7,640
132,0	-	132,0	9,656	132,0	7,997
138,0	8,630	138,0	9,557	138,0	8,475
140,0	8,846	140,0	-	140,0	8,458
161,0	10,423	161,0	11,818	161,0	9,794
171,5	10,620	171,5	12,049	171,5	10,050
177,5	11,114	177,5	12,999	177,5	10,971
185,0	-	185,0	11,853	185,0	11,549
193,0	11,631	193,0	13,444	193,0	13,119

Tab. 10-48 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 70 °C (Teil I).

$w(\text{AA}) = 1,0$		$w(\text{AA}) = 0,985$		$w(\text{AA}) = 0,97$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
1,0	0,012	1,0	0,019	1,0	0,026
2,0	0,044	2,0	0,070	2,0	0,077
3,0	0,093	3,0	0,149	3,0	0,191
4,0	0,167	4,0	0,262	4,0	0,329
7,0	0,429	7,0	0,694	7,0	0,889
10,0	0,852	10,0	1,311	10,0	1,720
12,0	1,240	12,0	1,757	12,0	2,210
14,0	1,790	14,0	2,436	14,0	2,921
16,0	2,110	16,0	3,084	16,0	3,331
19,0	2,335	19,0	3,320	19,0	3,903
20,0	2,478	20,0	3,517	20,0	4,053
22,0	2,983	22,0	3,745	22,0	4,304
24,0	-	24,0	-	24,0	-
26,0	3,661	26,0	4,366	26,0	4,893
28,0	3,892	28,0	4,477	28,0	-
30,0	3,995	30,0	4,960	30,0	5,262
34,2	4,388	34,2	5,218	34,2	6,075
36,2	-	36,2	-	36,2	6,293
38,0	-	38,0	5,677	38,0	6,275
40,0	4,779	40,0	-	40,0	6,524
42,0	5,207	42,0	6,315	42,0	6,817
44,0	5,556	44,0	6,287	44,0	-
45,0	5,897	45,0	6,486	45,0	7,011
47,0	-	47,0	-	47,0	-
50,0	6,199	50,0	6,912	50,0	-
53,0	6,262	53,0	6,913	53,0	7,524

Tab. 10-49 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 70 °C (Teil II).

$w(\text{AA}) = 0,95$		$w(\text{AA}) = 0,90$		$w(\text{AA}) = 0,80$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
1,0	0,035	1,0	0,044	1,0	0,034
2,0	0,120	2,0	0,161	2,0	0,128
3,0	0,259	3,0	0,312	3,0	0,267
4,0	0,475	4,0	0,584	4,0	0,449
7,0	1,110	7,0	1,622	7,0	1,101
10,0	2,075	10,0	2,499	10,0	2,029
12,0	2,689	12,0	3,030	12,0	2,477
14,0	3,421	14,0	3,666	14,0	3,284
16,0	3,626	16,0	3,852	16,0	-
19,0	4,204	19,0	4,459	19,0	-
20,0	4,420	20,0	4,598	20,0	4,143
22,0	4,847	22,0	-	22,0	-
24,0	5,195	24,0	-	24,0	4,461
26,0	-	26,0	5,230	26,0	4,631
28,0	5,536	28,0	5,880	28,0	-
30,0	6,107	30,0	5,979	30,0	5,311
34,2	6,633	34,2	-	34,2	5,676
36,2	6,675	36,2	-	36,2	5,990
38,0	6,650	38,0	7,224	38,0	6,257
40,0	6,875	40,0	7,172	40,0	-
42,0	-	42,0	7,874	42,0	6,414
44,0	7,972	44,0	7,894	44,0	6,627
45,0	-	45,0	7,934	45,0	-
47,0	-	47,0	8,990	47,0	6,992
50,0	9,676	50,0	-	50,0	7,294
53,0	-	53,0	-	53,0	7,745



Tab. 10-50 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 80 °C (Teil I).

$w(\text{AA}) = 1,0$		$w(\text{AA}) = 0,985$		$w(\text{AA}) = 0,97$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
1,0	0,084	1,0	0,110	1,0	0,144
3,0	0,471	3,0	0,676	3,0	0,881
5,0	1,285	5,0	1,733	5,0	1,897
7,0	2,055	7,0	2,355	7,0	2,775
9,0	2,711	9,0	3,337	9,0	3,696
11,0	3,122	11,0	3,637	11,0	3,846
12,0	3,212	12,0	3,785	12,0	-
14,0	3,688	14,0	4,084	14,0	4,672
16,0	3,834	16,0	4,696	16,0	4,992
18,2	4,424	18,2	5,375	18,2	5,279
20,0	4,943	20,0	6,036	20,0	6,343
21,0	5,936	21,0	6,351	21,0	6,622
23,0	6,52	23,0	7,245	23,0	8,124
24,0	-	24,0	-	24,0	-
25,0	6,61	25,0	-	25,0	8,784
27,0	6,601	27,0	8,770	27,0	8,994
29,0	7,374	29,0	8,954	29,0	9,845
30,0	7,686	30,0	9,457	30,0	10,116

Tab. 10-51 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 80 °C (Teil II).

$w(\text{AA}) = 0,95$		$w(\text{AA}) = 0,90$		$w(\text{AA}) = 0,80$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
1,0	0,157	1,0	0,223	1,0	0,174
3,0	1,034	3,0	1,273	3,0	0,993
5,0	2,189	5,0	2,203	5,0	1,826
7,0	3,083	7,0	2,970	7,0	2,326
9,0	3,588	9,0	3,726	9,0	-
11,0	4,057	11,0	4,055	11,0	3,470
12,0	4,324	12,0	4,527	12,0	3,711
14,0	4,855	14,0	5,554	14,0	4,515
16,0	5,454	16,0	5,953	16,0	5,162
18,2	-	18,2	6,545	18,2	5,985
20,0	6,968	20,0	7,265	20,0	-
21,0	7,347	21,0	8,157	21,0	6,890
23,0	-	23,0	9,352	23,0	7,652
24,0	--	24,0	-	24,0	-
25,0	8,916	25,0	9,352	25,0	-
27,0	10,109	27,0	10,097	27,0	-
29,0	-	29,0	10,423	29,0	9,517
30,0	10,565	30,0	11,496	30,0	-

Tab. 10-52 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 90 °C (Teil I).

$w(\text{AA}) = 1,0$		$w(\text{AA}) = 0,985$		$w(\text{AA}) = 0,97$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
0,3	0,026	0,3	0,046	0,3	0,051
0,5	0,075	0,5	0,129	0,5	0,14
0,6	0,109	0,6	0,165	0,6	0,209
1,0	0,231	1,0	0,337	1,0	0,393
1,0	0,221	1,0	0,386	1,0	-
1,5	0,507	1,5	-	1,5	0,857
1,6	0,657	1,6	0,901	1,6	1,129
2,0	-	2,0	-	2,0	-
2,0	0,903	2,0	1,273	2,0	1,514
2,2	-	2,2	1,422	2,2	-
2,5	1,314	2,5	1,885	2,5	2,262
3,3	2,014	3,3	2,772	3,3	3,104
3,0	1,842	3,0	2,39	3,0	-
3,6	2,399	3,6	2,892	3,6	3,398
4,0	2,921	4,0	3,472	4,0	3,926
4,5	3,298	4,5	4,072	4,5	4,403
5,0	3,473	5,0	4,392	5,0	-
5,5	-	5,5	4,742	5,5	5,008
6,0	4,15	6,0	4,969	6,0	5,471
6,0	-	6,0	5,025	6,0	5,36
7,0	4,892	7,0	5,35	7,0	6,064
8,0	-	8,0	-	8,0	-
8,1	5,559	8,1	6,063	8,1	6,788
9,0	-	9,0	6,265	9,0	-
9,5	6,201	9,5	-	9,5	-
10,0	-	10,0	-	10,0	7,857
12,0	-	12,0	7,155	12,0	8,407
16,0	7,767	16,0	9,974	16,0	10,150
18,0	-	18,0	11,389	18,0	12,172

Tab. 10-53 DiAA-Bildung in Acrylsäure / Wasser als Funktion des Massenanteils an Acrylsäure bei 90 °C (Teil II).

$w(\text{AA}) = 0,95$		$w(\text{AA}) = 0,90$		$w(\text{AA}) = 0,80$	
$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )	$t / \text{h}$	$w(\text{DiAA})$ / % ( $\text{g g}^{-1}$ )
0,3	0,066	0,3	0,076	0,3	0,054
0,5	0,235	0,5	0,191	0,5	0,203
0,6	0,273	0,6	0,278	0,6	0,243
1,0	0,574	1,0	0,577	1,0	0,478
1,0	0,65	1,0	0,668	1,0	-
1,5	1,136	1,5	1,133	1,5	0,86
1,6	1,363	1,6	-	1,6	-
2,0	1,66	2,0	1,65	2,0	1,231
2,0	1,777	2,0	-	2,0	-
2,2	-	2,2	-	2,2	1,573
2,5	2,580	2,5	2,600	2,5	2,139
3,3	3,390	3,3	3,570	3,3	2,546
3,0	-	3,0	3,264	3,0	2,427
3,6	3,901	3,6	3,822	3,6	-
4,0	4,18	4,0	4,28	4,0	3,251
4,5	4,677	4,5	4,673	4,5	3,49
5,0	5,186	5,0	4,824	5,0	4,091
5,5	5,409	5,5	5,324	5,5	4,431
6,0	-	6,0	-	6,0	4,647
6,0	5,631	6,0	5,868	6,0	4,591
7,0	6,17	7,0	6,359	7,0	5,270
8,0	-	8,0	6,869	8,0	5,730
8,1	6,651	8,1	6,933	8,1	-
9,0	7,357	9,0	7,69	9,0	6,309
9,5	7,399	9,5	-	9,5	-
10,0	7,847	10,0	9,691	10,0	6,82
12,0	8,912	12,0	-	12,0	-
16,0	11,997	16,0	-	16,0	-

## 10.8.12. Diacrylsäure NMR-Spektren

Die Spektren und Zuordnungen in Abschnitt 10.8.12 wurden aus [Pfe-2009c] entnommen.

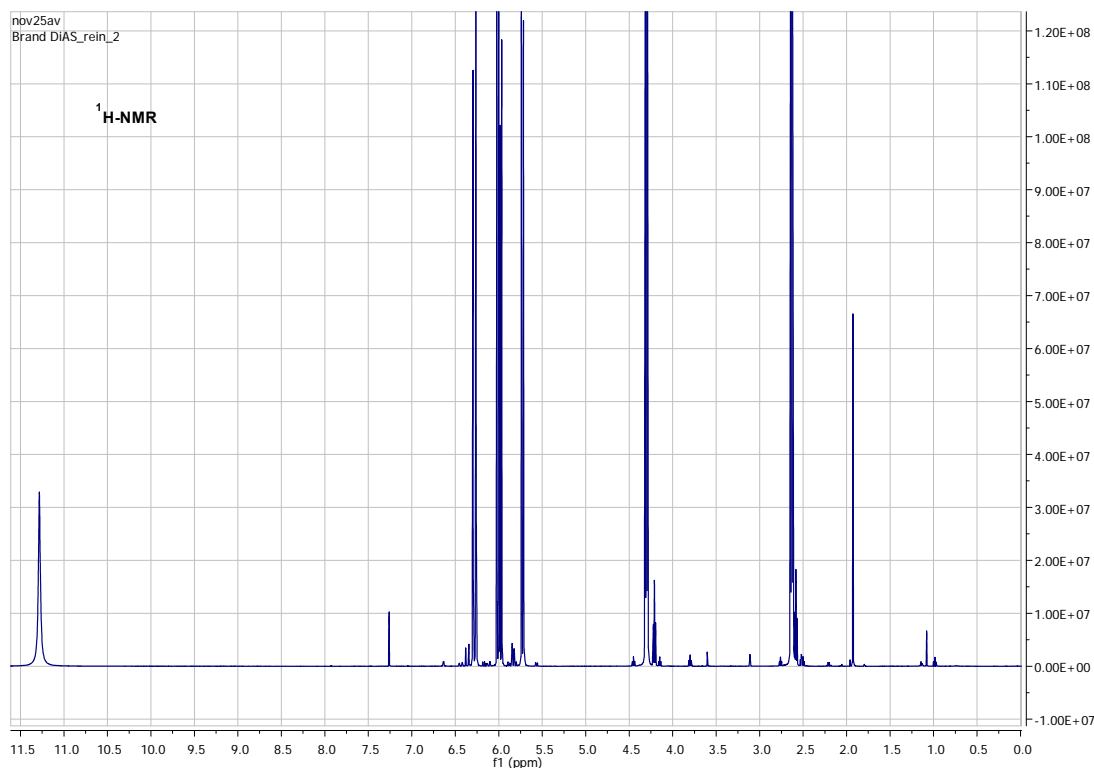


Abb. 10-5  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Diacrylsäure rein, Lsm.  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $T = 300\text{ K}$ .

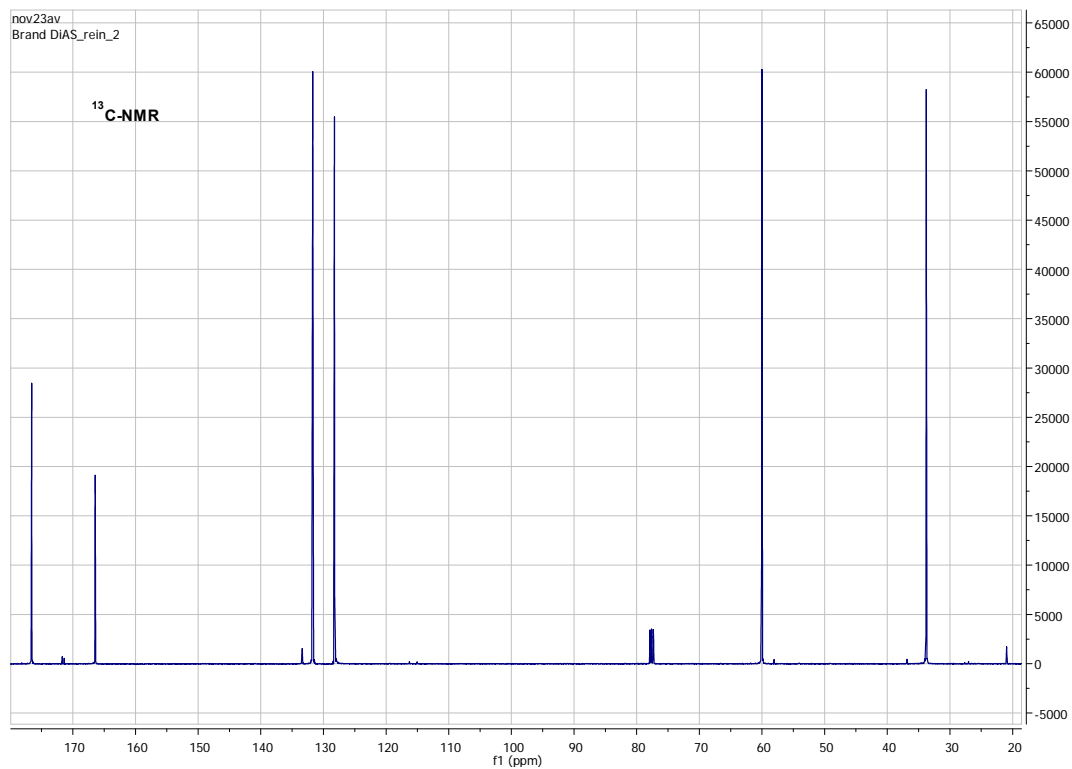


Abb. 10-6  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Diacrylsäure rein, Lsm.  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $T = 300\text{ K}$ .

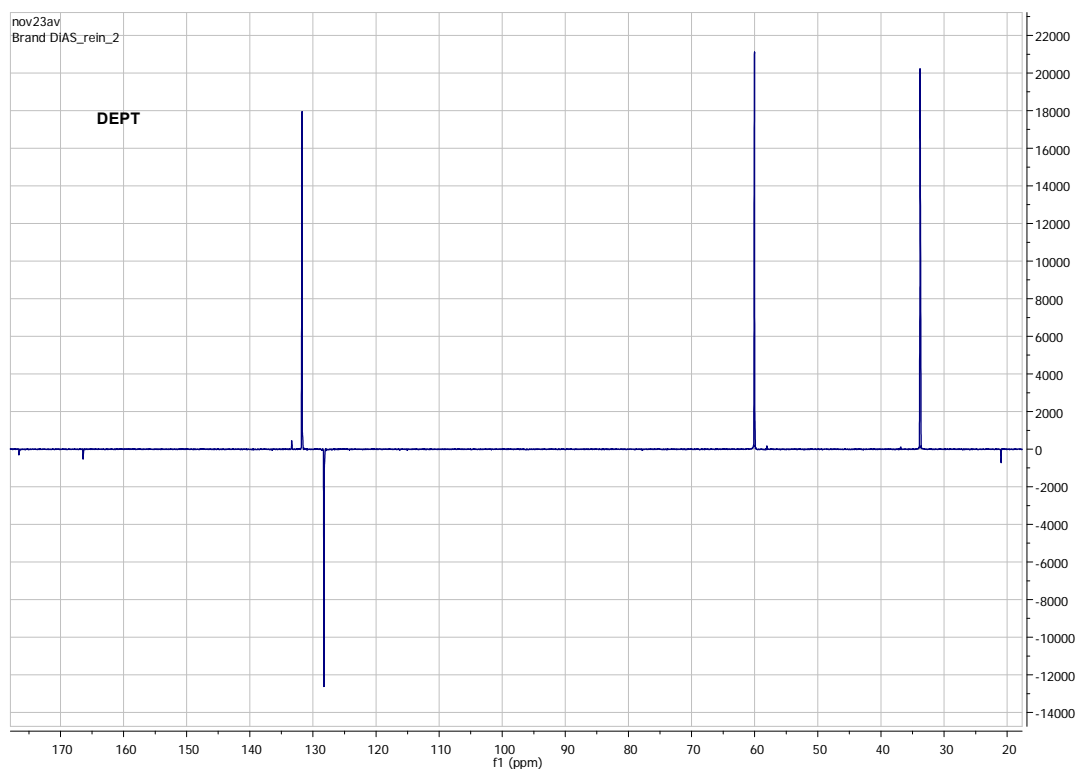


Abb. 10-7 DEPT-NMR-Spektrum von Diacrylsäure rein, Lsm.  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $T = 300 \text{ K}$ .

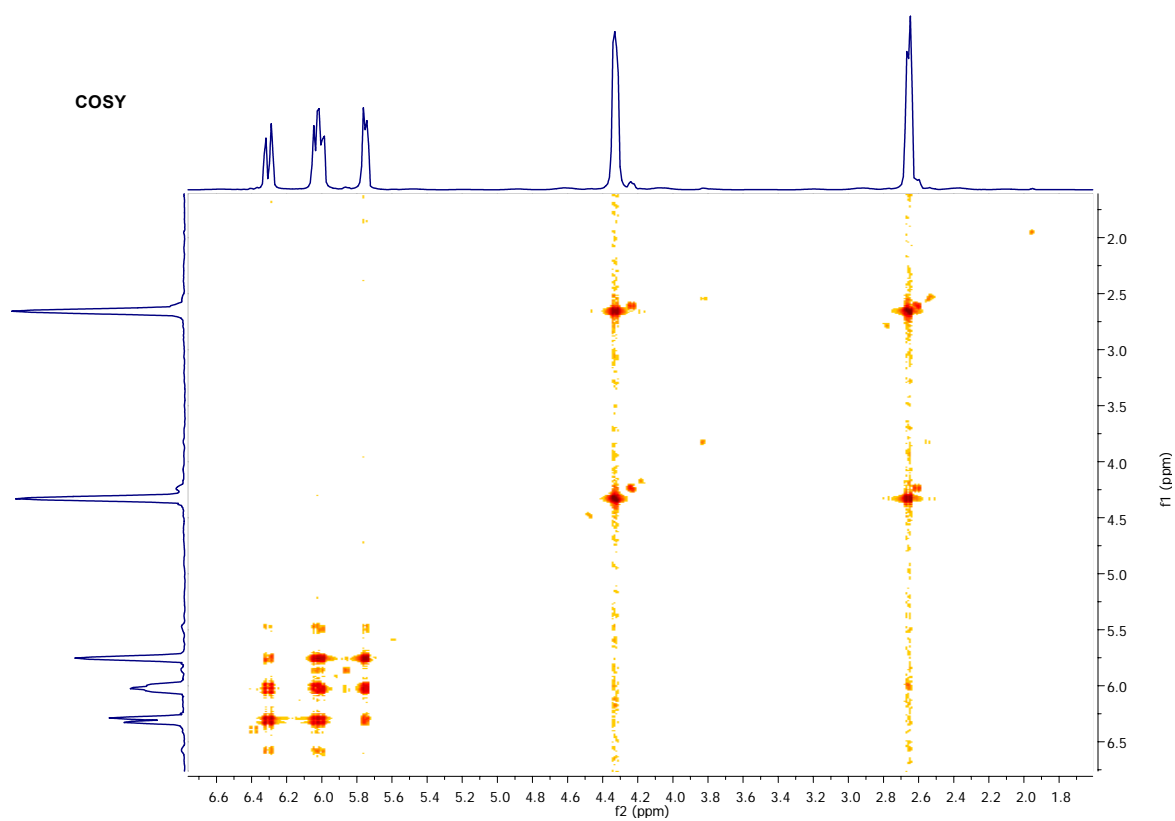


Abb. 10-8 COSY-NMR-Spektrum von Diacrylsäure rein, Lsm.  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $T = 300 \text{ K}$ .

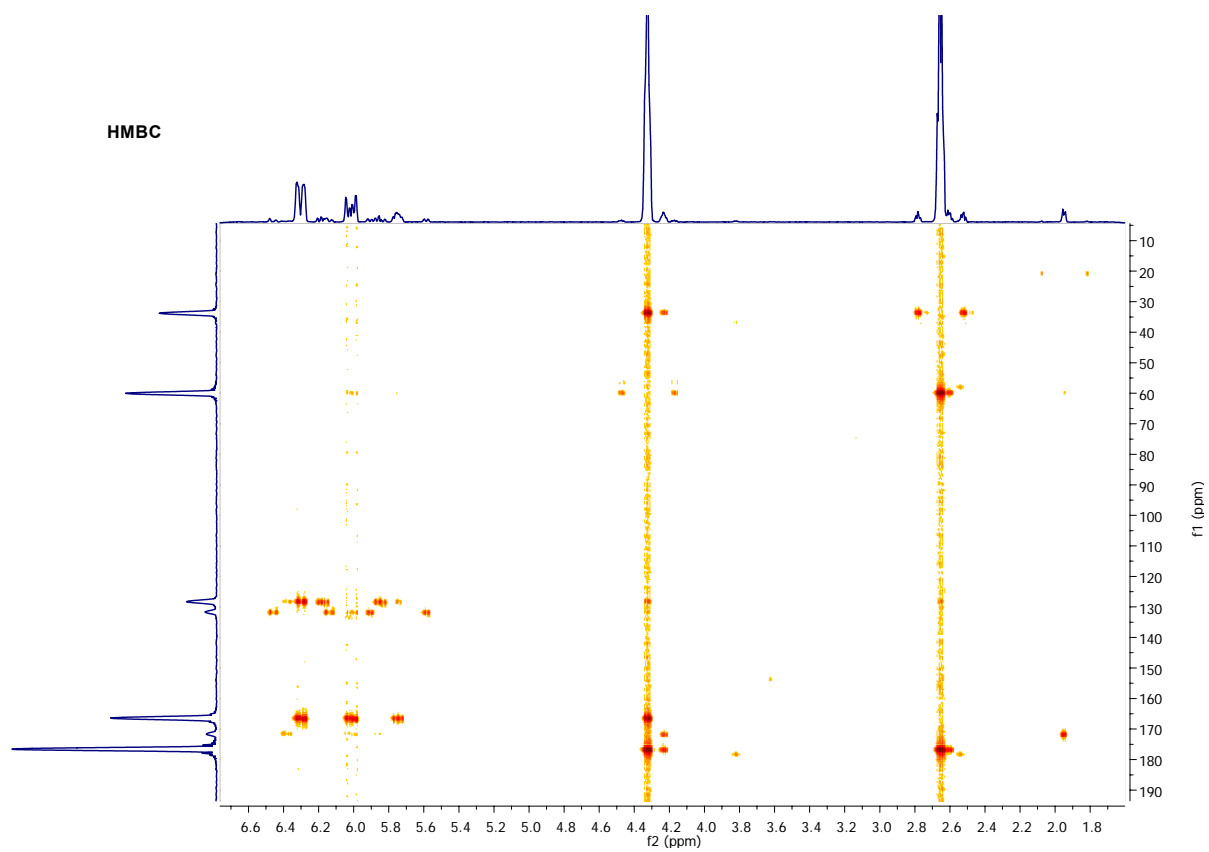


Abb. 10-9 HMBC-NMR-Spektrum von Diacrylsäure rein, Lsm.  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $T = 300 \text{ K}$ .

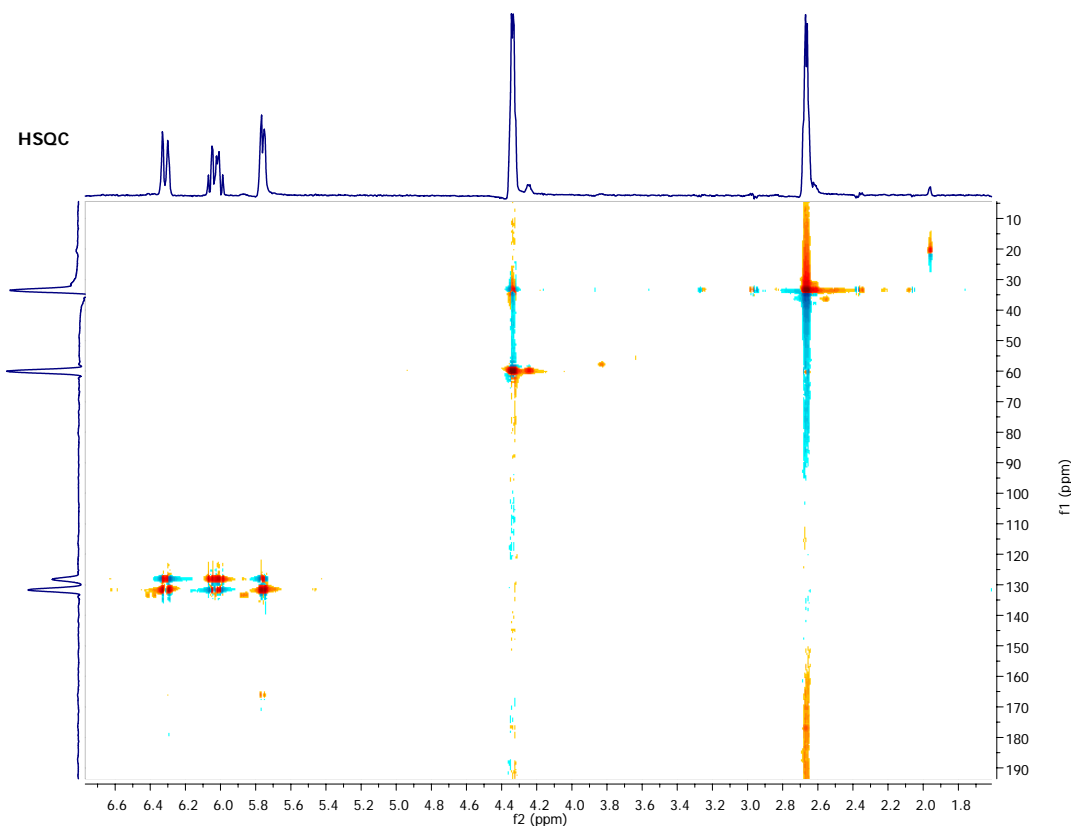


Abb. 10-10 HSQC-NMR-Spektrum von Diacrylsäure rein, Lsm.  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $T = 300 \text{ K}$ .

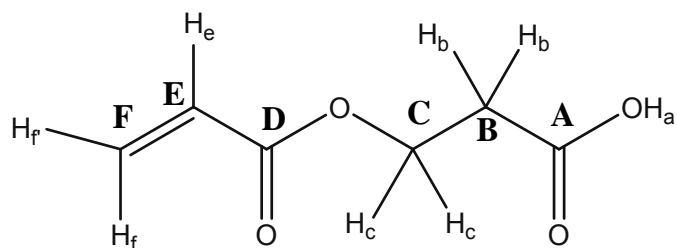


Abb. 10-11 Struktur und NMR-Nomenklatur von DiAA.

Tab. 10-54 Protonensignale, Multiplizität und Kopplungskonstanten der Protonensignale von DiAA.

<i>H-Atom</i>	<i>Verschiebung / ppm</i>	<i>Integral</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplungskonstante / Hz</i>
a	11,282	Überschneidung mit Protonensignalen aus AA und TriAA		
b	2,632	2	t	5,81
c	4,302	2	t	6,26
e	5,994	1	d <sub>d</sub>	10,43/17,36
f	6,297	1	d <sub>d</sub>	1,36/17,36
f'	5,727	1	d <sub>d</sub>	1,36/10,43

Tab. 10-55 <sup>13</sup>C-Signale von DiAA.

<i>C-Atom</i>	<i>Verschiebung / ppm</i>
A	176,59
B	33,78
C	60,02
D	166,41
E	128,23
F	131,71

### 10.8.13. Nebenkomponenten im DiAA NMR-Spektrum

Die Zuordnungen in Abschnitt 10.8.13 wurden aus [Pfe-2009c] entnommen.

#### Acrylsäure

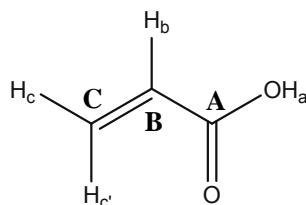


Abb. 10-12 Struktur und NMR-Nomenklatur von AA.

Tab. 10-56 Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -Signale, Multiplizität und Kopplungskonstanten der Protonensignale von AA.

H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante / Hz
a	11,3	1		
b	6,00	1	d <sub>d</sub>	10,4/17,2
c	5,83	1	d <sub>d</sub>	10,4/1,3
c'	6,36	1	d <sub>d</sub>	1,3/17,2

C-Atom	Verschiebung / ppm
A	171,39
B	128,24
C	133,49

#### 3-Hydroxypropionsäure

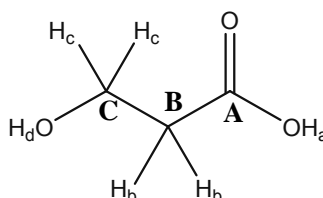


Abb. 10-13 Struktur und NMR-Nomenklatur von 3-HPA.

Tab. 10-57 Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -Signale, Multiplizität und Kopplungskonstanten der Protonensignale von 3-HPA.

H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante / Hz
a	11,3			
b	2,51	2	t	5,9
c	3,80	2	t	5,9
d	11,3			

C-Atom	Verschiebung / ppm
A	178,2
B	36,8
C	58,1



## Triacrylsäure

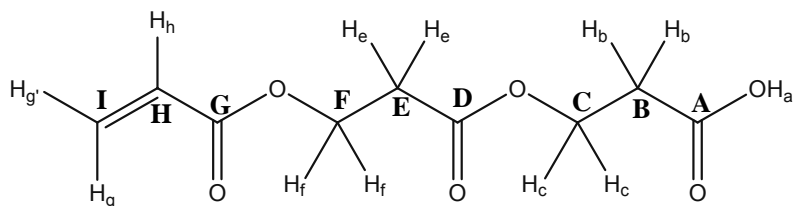


Abb. 10-14 Struktur und NMR-Nomenklatur von TriAA.

Tab. 10-58 Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -Signale, Multiplizität und Kopplungskonstanten der Protonensignale von TriAA.

H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante / Hz
a	11,3			
b	2,63	2	t	5,8
c	4,30	2	t	6,3
e	2,58	2	t	6,2
f	4,21	2	t	6,2
h	5,99	1	d <sub>d</sub>	10,4 / 17,4
g	6,28	1	d <sub>d</sub>	1,4 / 17,4
g'	5,73	1	d <sub>d</sub>	1,4 / 10,4

C-Atom	Verschiebung / ppm
A	176,59
B	33,78
C	60,02
D	166,41
E	33,5
F	59,8
G	166,41
H	128,23
I	131,71

## Essigsäure

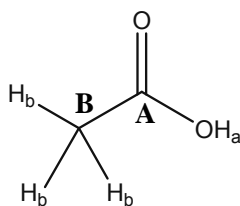


Abb. 10-15 Struktur und NMR-Nomenklatur von HAc.

Tab. 10-59 Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -Signale, Multiplizität und Kopplungskonstanten der Protonensignale von HAc.

H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität
a	11,3		
b	1,93	3	s

C-Atom	Verschiebung / ppm
A	20,94
B	171,7



---

Raphael H. Brand  
Egerländerstr. 14  
64380 Roßdorf

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Roßdorf, den 18. April 2011

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Raphael H. Brand', written in a cursive style.

(Raphael H. Brand)



---

Raphael H. Brand  
Egerländerstr. 14  
64380 Roßdorf

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Roßdorf, den 18. April 2011

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Raphael H. Brand', written in a cursive style.

(Raphael H. Brand)



---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

#### **Dipl.-Ing. (FH) Raphael H. Brand**

Anschrift: Egerländerstraße 14  
64380 Roßdorf

Geburtsdatum: 21.04.1983

Geburtsort: Worms / Rh.

Staatsangehörigkeit: deutsch

Konfession: röm. katholisch

Familienstand: ledig

### Ausbildung

---

#### **Promotion an der Technischen Universität Darmstadt**

06/2008 – 05/2011 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel (Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Chemie I)  
Arbeitsgebiet: „Reaktionstechnische Studien zum Einfluss von Wasser auf die Stabilität von Acrylsäure“.

#### **Studium an der Hochschule Mannheim**

09/2004 – 03/2008 Studium der Chemischen Technik  
Abschluss: Dipl.-Ing. (FH)  
Titel der Diplomarbeit: „Über die Stabilität und die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs von Acrylsäure- / Wassermischungen“

#### **Berufsausbildung bei der BASF SE / Ludwigshafen**

08/1999 – 07/2002 Berufsausbildung zum Chemikanten  
Abschluss: Chemikant (IHK)

#### **Schulbildung**

08/2002 – 07/2003 Berufsbildende Schule Naturwissenschaften, Ludwigshafen / Rh.  
Abschluss: Fachhochschulreife

08/1993 – 07/1999 Karmeliter Realschule, Worms / Rh.  
Abschluss: Sekundaryabschluss I

08/1989 – 07/1993 Rheinschule (Grundschule), Bobenheim-Roxheim

---

## Beruflicher Werdegang

---

- 06/2008 – 05/2011    **Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt**  
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
- 04/2008 – 06/2008    **Projektingenieur**  
am Institut für Organische Chemie der Hochschule Mannheim (Leitung Prof. Dr. G. Schied)
- 05/2004 – 09/2004    **Chemikant bei der BASF SE / Ludwigshafen**  
Chemikant in der Acrylsäure-, Methacrylsäure- und Methylmethacrylat-  
produktion
- 07/2003 – 05/2004    **Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz**  
Ausbildung zum Rettungssanitäter und Arbeit im 24 h Rettungsdienst und  
Krankentransport des DRK, Rettungswache Frankenthal
- 07/2002 – 08/2002    **Chemikant bei der BASF SE / Ludwigshafen**  
Chemikant in der Spezialaminproduktion

Roßdorf, den 18. April 2011



(Raphael H. Brand)